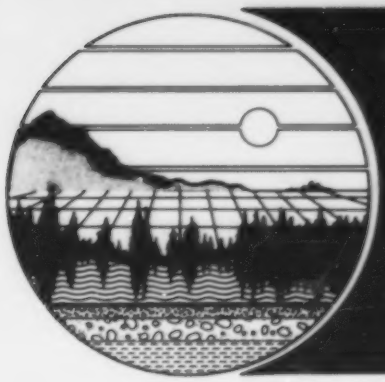


SUSTAINABLE DEVELOPMENT

DEVELOPPEMENT DURABLE

Environment CANADA Environnement

Discussion Paper (Canada Sustainable Development)

HD 1691 D5713 2002545E
DOE

PEATLAND ACIDITY BUDGETS AND THE EFFECTS OF ACID DEPOSITION

DISCUSSION PAPER NO. 5

ACID PRECIPITATION RESEARCH

Environment Canada Environnement Canada

Canada

90-06357/

PEATLAND ACIDITY BUDGETS AND THE EFFECTS OF ACID DEPOSITION

John A. Wood

Long Range Transport of Airborne Pollutants

1989

Ecological Applications Research Division
Sustainable Development
Environment Canada

Discussion Paper
No. 5

© Minister of Supply and Services

Cat. No. CW69-8/5E

ISBN 0-662-16953-0

PREFACE

This report was prepared by the Ecological Applications Research Division, Sustainable Development Branch, Corporate Policy Group under the Long Range Transport of Airborne Pollutants (LRTAP) program. It is intended to provide a summary of the current state of scientific knowledge on peatland chemical ecology and the chemical interactions between peatlands and acid deposition. The review focuses on the mechanisms controlling the acidity budget of peatlands. The report also provides direction and recommendations for future LRTAP research on peatlands.

ACKNOWLEDGEMENTS

Comments and suggestions on the manuscript by Mr. E. Wiken, Mr. H. Hirvonen and Mr. R. Hélie, Sustainable Development Branch, Environment Canada, Dr. S. B Manitoba and Dr. E. Gorham, Department of Ecology and Behavioural Biology, University of Minnesota, are gratefully acknowledged.

SUMMARY

This report reviews the factors contributing to the acidity of peatlands and the potential effects of acid deposition on the budget of these wetlands. The acidity in peatlands orginates from several sources. Major contributing factors include, internally generated organic acids from the decay of organic matter, as well as mineral acids from airborne anthropogenic pollutants. With the exception of severely polluted peatlands, organic acids are, by far, the greatest contributor to the total acidity of peatlands. The contribution of mineral acids from airborne sources is comparatively small. The properties, and composition of dissolved organic carbon released from peatland waters are described in detail, as well as its effect on the acidity of receiving waters.

Other major factors contributing to the acidity budget of peatlands are the uptake of cations, which generates acidity by the release of hydrogen ions, as well as the uptake of anions, which act as sources of alkalinity. Minor factors include weathering of minerals within the peat.

Case studies of the acidity budgets of several peatlands are described in detail. In many respects, the acidity budget of each wetland is quite different. However, certain features are common including high outputs of organic acids relative to mineral acids and high uptake of cations and anions.

The dynamic behaviour of nitrogen and sulphur are discussed in detail. In field studies, nitrogen uptake is rapid and appears to be permanently stored by plants. Sulphur uptake by plants, as well as peat, is slower and may later be reoxidized and released during periods of rainfall in the autumn. This release generates an acid pulse in receiving waters, which has been observed in many locations. sulphur in peatlands is stored primarily in organic form with a small proportion occurring as inorganic sulphur.

Base saturation is an important factor in determining the ability of peatlands to resist long-term acidification from mineral acid deposition. Base-poor peatlands are more susceptible to rapid acidification than are base-rich peatlands. The rate of depletion of base cations from the peatland gives an indication of the severity of the effect of acid deposition on the peatland and its long-term prognosis. Peatlands also tend to store metallic cations and have a particularly high affinity for iron and aluminum. The mobility of iron, aluminum, sodium, potassium, calcium and magnesium is discussed briefly.

Future research efforts should focus on modelling. Several recommendations concerning modelling efforts are discussed in the last section.

RÉSUMÉ

Ce rapport est une revue des facteurs contribuant à l'acidité des tourbières ainsi que des effets potentiels des retombées acides sur le bilan de ces milieux humides. L'acidité des tourbières a plusieurs origines, mais voici les principaux facteurs qui y contribuent : les acides organiques produits sur place par la décomposition des matières organiques ainsi que les acides minéraux dus aux polluants atmosphériques d'origine anthropique. Sauf le cas des tourbières gravement polluées, les acides organiques sont, de loin, ceux qui contribuent davantage à l'acidité totale des tourbières. Les acides minéraux d'origine atmosphérique ayant une contribution relativement faible. Les propriétés et la composition du carbone organique dissous qui se dégage de l'eau des tourbières sont décrites en détail ainsi que leurs effets sur l'acidité des eaux réceptrices.

Parmi les autres facteurs importants qui contribuent au bilan d'acidité des tourbières, mentionnons la fixation des cations qui, par dégagement d'ions hydrogène, provoque une acidification ainsi que l'afflux d'anions qui sont une source d'alcalinisation. Les facteurs de moindre importance incluent l'altération des minéraux contenus dans la tourbe.

Des études de cas des bilans d'acidité de plusieurs tourbières sont décrits en détail. Sous bien des aspects, les bilans d'acidité des diverses tourbières s'avèrent passablement différents. Toutefois, certaines caractéristiques sont communes, entre autres, une forte production d'acides organiques par rapport aux acides minéraux et la fixation de grandes quantités de cations et d'anions.

La dynamique de l'azote et du soufre est traitée en détail. Sur le terrain, l'azote est fixé rapidement et semble stocké de façon permanente par les plantes. Le soufre est absorbé plus lentement par les plantes et la tourbe et peut être réoxydé par la suite puis libéré par les pluies d'automne, ce qui entraîne à certains endroits l'observation d'une pointe d'acidité dans beaucoup de réceptrices. Dans les tourbières, le soufre est stocké principalement sous forme organique, bien qu'une faible portion de cet élément y existe sous forme de soufre inorganique.

La saturation en bases est un facteur important pour déterminer la capacité des tourbières à résister à une acidification à long terme qui serait due aux retombées acides. Les tourbières pauvres en bases sont plus sensibles à une acidification rapide que ne le sont les tourbières riches en bases. Le taux de déplétion des cations alcalins dans une tourbière donne une indication de la gravité des répercussions des retombées acides sur la tourbière et permet de faire un pronostique à long terme. Les cations métalliques ont aussi tendance à s'accumuler dans les tourbières; l'affinité pour le fer et l'aluminium est particulièrement prononcée. On traite brièvement de la mobilité du fer, de l'aluminium, du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium.

À l'avenir, les projets de recherche devraient être consacrés principalement à la modélisation. La dernière section comporte plusieurs recommandations concernant des travaux de ce genre.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	PREFACE	iii
	SUMMARY	iv
	TABLE OF CONTENTS	vii
	LIST OF TABLES	ix
	LIST OF FIGURES	x
1.	INTRODUCTION	1
2.	BACKGROUND	1
3.	PEATLAND: DEFINITION	1
4.	BUFFERING CAPACITY OF PEATLANDS	1
5.	RELATIVE IMPORTANCE OF MINERAL AND ORGANIC ACIDITY	2
6.	ACIDITY BUDGET OF PEATLANDS	
	6.1 CASE STUDIES	5
	6.2 ORGANIC ACIDS	5
	6.3 MINERAL ACIDITY: INPUTS AND SOURCES	7
	6.4 MINERAL ACIDITY SINKS	8
7.	NITROGEN AND SULPHUR DYNAMICS	
	7.1 GENERATION OF ACIDITY/ALKALINITY	9
	7.2 NITROGEN UPTAKE	9
	7.3 SULPHUR UPTAKE	11
	7.4 SULPHUR OXIDATION/REDUCTION PROCESSES	13
	7.5 EFFECT OF SULPHUR FLUSH ON OTHER IONS	15
	7.6 SULPHUR SPECIES IN PEATLANDS	16
8.	EFFECT OF ACID DEPOSITION ON HIGHLY SENSITIVE PEATLANDS	
	8.1 CHANGES IN PEATLANDS FLORA	16
	8.2 CHEMICAL CHANGES IN TRANSITIONAL PEATLANDS	19
9.	DISSOLVED ORGANIC CARBON	
	9.1 CHEMICAL COMPOSITION	19
	9.2 ORGANIC ANION CONTENT	21
10.	MOBILITY OF METALLIC IONS IN PEATLANDS	21

Page

11. GEOGRAPHICAL TRENDS IN MINERAL AND ORGANIC ACIDITY IN NORTH AMERICA..... 23
12. SEASONAL CYCLES IN MINERAL AND ORGANIC ACIDS IN RECEIVING WATERS..... 24
13. CONCLUSIONS..... 24
14. RECOMMENDATIONS..... 27
15. REFERENCES..... 28

LIST OF TABLES

Title Page

1. Processes Affecting the Hydrogen Ion Balance in Peatlands..... 3

2. Annual Acidity Budgets for Marcell, ELA and Thoreau Peatlands..... 6

3. Mean Nitrate and Sulphate Concentrations in the Surface Waters of Bogs From Newfoundland to Manitoba and in Atmospheric Precipitation at Nearby Stations..... 10

LIST OF FIGURES

Title — Page

1. Redox-pH Stability Fields for Common Sulphur Species Occurring in Peatlands..... 14

2. Conceptual Model of the Effects of Acid Precipitation Upon a Poor Fen Vulnerable to Acidification..... 14

3. Frequency Distribution of Peatlands in Northern Minnesota..... 18

4. The Relationship of pH to Alkalinity and Calcium in the Surface Waters of Small Peatlands in Northwestern Minnesota..... 18

5. Seasonal Variability of Dissolved Organic Carbon, Sulphate and pH for Moose Pit Brook, Nova Scotia..... 25

6. Seasonal Variability of Dissolved Organic Carbon, Sulphate and pH for the Mersey River, Nova Scotia..... 26

1. INTRODUCTION

This report summarizes the literature on recent research concerning peatlands chemistry and interactions with acid deposition. The focus of attention is on the chemical interactions within the soil since these control the retention or release of mineral acidity from the peatland. Other topics which are addressed include the relative roles of organic versus mineral acids in the acidity budget of peatlands, nitrogen and sulphur dynamics, and the mobility of other ions in peatlands.

2. BACKGROUND

Peatlands chemical ecology has been a much neglected area of research. Because of the uncertainty of the role of peatlands in the buffering of acid precipitation, peatlands have not yet been rated in the various national Long Range Transport of Airborne Pollutants (LRTAP) sensitivity evaluations (Canada-US, 1983; Li, 1985; Cowell, 1980). These evaluations assess resources at risk due to acid precipitation. In addition, they aid in the development of ecosystem monitoring and control programs. As such, the non-inclusion of peatlands is of paramount concern. The need for studies to determine the effects of acid precipitation upon peatlands and the chemical interactions in peatlands was identified in the 1980 federal LRTAP program (Cowell, 1980). A number of long-term studies were proposed to determine the possible changes in peatlands due to acid precipitation. Some of these monitoring studies are now in place (Bayley, et al., 1987; Gorham, 1984; Wood, 1989; Kerekes et al., 1986).

3. PEATLAND: DEFINITION

A wetland is defined as an area saturated with water long enough to result in the growth of hydrophilic vegetation, poorly drained soils and biological activity adapted to a wet environment (Canadian Wetlands Classification System, 1987). Wetlands are divided into two categories: (1) Mineral wetlands, which produce little or no peat, and (2) peatlands, which are defined as wetlands having more than 40 cm of peat accumulation (Canadian Wetlands Classification System, 1987). The Canadian Wetland Classification System defines five classes of wetland: bogs, fens, marshes, swamps and shallow open water. Only two of these classes, bogs and fens, are categorized as peatlands.

A bog is a peatland which receives its nutrients solely from precipitation. It is generally acidic, low in nutrients and has a water table at or near the surface. The surface of the bog may be raised or level and it contains mildly to moderately decomposed peat. Bogs are covered chiefly with Sphagnum moss and ericaceous shrubs. By contrast, a fen receives a richer nutrient supply from runoff or groundwater sources. Fens are less acidic than bogs and vegetation consists chiefly of sedges, grasses, reeds and brown moss along with some shrubs. Fens typically contain well decomposed sedge and/or brown moss peat and the water table is normally at or near the surface.

4. BUFFERING CAPACITY OF PEATLANDS

The sensitivity of a peatland to acid precipitation may be defined as the decrease in pH due to the addition of mineral acids (Anderson, 1986). Mineral acidity, by definition, is the negative alkalinity as measured by Gran titration, or, the difference between anion and cation retention (Urban and Bayley, 1986). The principal mineral acids derived from anthropogenic sources are sulphuric acid (H_2SO_4) and nitric acid (HNO_3). Peatlands also generate large amounts of organic acids which profoundly alter the chemistry of the receiving waters. Thus, the hydrogen

ion may be associated with mineral anions or organic anions. Net mineral acidity occurs when the hydrogen ion concentration in the water exceeds the organic anion concentration (Urban et al., 1987).

The buffering capacity of a peatland is the amount of acid or base required to change the pH by one unit (Anderson, 1986). The pH and the buffering capacity are, therefore, inversely related. A low buffering capacity implies a high sensitivity to acidification, whereas a high buffering capacity corresponds to a low sensitivity to acidification.

5. RELATIVE IMPORTANCE OF MINERAL AND ORGANIC ACIDITY

The acidity budget of peatlands is determined by several complex biogeochemical factors including nutrient uptake by plants, decomposition of vegetation, redox reactions, cation and anion exchange with the peat, rock and soil weathering and inputs of alkalinity (Gorham et al., 1987). These are described with examples, in Table 1.

The acidic nature of peatland waters originates from three major sources: (1) organic acids (fulvic and humic acids) produced from decomposition within the peatland itself, (2) mineral acids (e.g. sulphuric and nitric acid) from atmospheric deposition of sulphates and nitrates derived from anthropogenic and/or natural sources, as well as mineral acids (e.g. carbonic acid) formed by the decomposition of organic matter, and (3) biological uptake of cations and exchange by the soil. Gorham et al., (1985) have noted that there has been a longstanding controversy as to whether the free hydrogen ions in bog waters can be attributed to "organic acids, sulphuric acid, or to cation exchange between metallic cations in precipitation and hydrogen ions adsorbed by the polygalacturonic acids that make up the cell walls in Sphagnum moss and peat". Recent studies of peatlands in North America, England and Ireland generally indicate that organic acids (chiefly humic and fulvic acid) are the dominant source of acidity in most peatlands and, therefore, have a major effect on the acidity budget (Gorham et al., 1985). However, it is clear that the ongoing regional acidification of surface waters is not caused by organic acids (Brakke et al. 1988; Eilers et al. 1988 a and b). Mineral acids appear to be a dominant source of acidity only in severely polluted peatlands in England and near point sources in North America such as Sudbury, Ontario where atmospheric deposition of sulphates is extremely high (Lazerte, 1984; Glooschenko and Stevens, 1986; Gorham et al., 1985; Gorham and Detenbeck, 1986).

In northeastern North America it is estimated that 20-40% of the lakes are brown coloured due to the presence of fulvic and humic acids. Much of this originates from wetlands. Existing models of acidification have not been successful when applied to coloured lakes (Rogalla et al. 1986). In Nova Scotia and Labrador peatlands are largely responsible for the elevated dissolved organic carbon concentration and colour of drainage waters (Engstrom, 1987; Gorham et al., 1986). Dissolved organic carbon plays an important role in the acidity balance of receiving waters because it may acidify and/or buffer the receiving waters from wetlands, reduce metal toxicity (particularly aluminum), alter the cycling of metals and decrease the primary productivity of waters by attenuation of light or by diminishing phosphorous and iron availability (Krug and Frink, 1983; Gorham et al., 1986; Kramer and Davis, 1988). Assessment of the production of dissolved organic carbon from different wetland types, as well as variability within a single

Table 1:

Processes Affecting The Hydrogen Ion Balance In Peatlands

Acidity Generated per mole of reactant		$\Delta Acid = -\Delta Alk$ eq mol^{-1}	
RedOx Reactions:			
1.	Oxidation of H_2S	$\underline{H_2S} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	+2
2.	SO_4^{2-} reduction	$\underline{SO_4^{2-}} + 2CH_2O + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S + H_2O$	-2
3.	Nitrification	$\underline{NH_4^+} + 2O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$	+2
4.	Denitrification	$5CH_2O + 4\underline{NO_3^-} + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	-1
5.	Pyrite Oxidation	$\underline{FeS_2(s)} + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	+4
Ion Exchange:			
1.	Cation exchange	$NaR + \underline{H^+} \rightleftharpoons HR + Na^+$	-1
2.	Anion exchange	$2ROH + \underline{SO_4^{2-}} \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2OH^-$	-2

Table 1: (continued)

Weathering:

1. $Al_2O_3.3H_2O + 6H^+ \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 6H_2O$ -6

2. $CaCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$ -2

3. $KAlSi_3O_8(s) + H^+ + 9/2H_2O \rightleftharpoons K^+ + 2H_4SiO_4 + 1/2Al_2Si_2O_5(OH)_4$ -1

4. $CaAl_2Si_2O_8(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2O + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$ -2

Synthesis and decomposition of biomass and humus:

1. N_2 fixation ... + $b/2N_2(g)$ + ... $\rightarrow$ (...N_b...) biomass -b

2. NH_4^+ assimilation ($\rightarrow$), anaerobic mineralization ($\leftarrow$)
   $aCO_2(g) + bNH_4^+ + .. \rightleftharpoons (C_a...N_b..)$ biomass + aO_2 +b

3. Photosynthesis with NO_3^- assimilation ($\rightarrow$), aerobic respiration($\leftarrow$)

   $aCO_2(g) + bNO_3^- + cHPO_4^{2-} + dSO_4^{2-} + ... + gCa^{2+} +$

   $hMg^{2+} + iK^+ + fNa^+ + xH_2O +$

   $(b + 2c + 2d - 2g - 2h - i - f)H^+ \rightleftharpoons$

   $(C_aN_bP_cS_d...Ca_gMg_hK_iNa_fH_2O_m)$biomass +

   $(a + 2b)O_2(g)$ $-b -2c - 2d + (2g - 2h - i - f)$

Source: Stumm et al. (1983)

wetland type is not known (Urban et al., 1989a).

6. ACIDITY BUDGET OF PEATLANDS

6.1 Case Studies

To date, only three case studies of the processes generating and consuming acidity in bogs and fens in North America have been carried out (Hemond, 1980, Urban et al., 1986 and Urban and Bayley, 1987). Urban and Bayley (1986) compared acidity budgets from these peatlands; one a bog in northern Minnesota (Marcell), the second a poor fen in Western Ontario near Kenora (Experimental Lakes Area, ELA), both of which received relatively low levels of sulphate deposition, and the third near Concord, Massachusetts (Thoreau's bog), which received high levels of sulphate deposition). The ELA site consists of a central oligotrophic (bog) zone with an adjacent minerotrophic (fen) zone receiving upland runoff along one side. The site was artificially acidified by irrigation as part of an experimental investigation of the effects on the ionic budget of the peatlands. Atmospheric deposition of sulphate in the general region of Marcell, ELA and Thoreau was 18 meq m^{-2} yr^{-1}, 9.5 meq m^{-2} yr^{-1}, and 87 meq m^{-2} yr^{-1} respectively (Urban et al., 1987 and Hemond, 1980).

Components of the acidity balance for each wetland are shown in Table 2. These include: (1) Inputs from atmospheric deposition, runoff and internal sources, (2) outputs in streamflow and (3) storage changes due to uptake or release of cations and anions. Results are expressed in milliequivalents m^{-2} yr^{-1}. The dominant features of the acidity budgets of these peatlands are: the large production and export of organic acids, the high net retention of cations and the high retention of anions.

6.2 Organic Acids

Unlike other terrestrial ecosystems, in peatlands, organic acids are not precipitated in the deeper horizons of the mineral soil, but instead remain soluble and available for export. Organic acidity is defined as the amount of hydrogen ions in excess of inorganic anions (Urban and Bayley, 1986). This is equivalent to the titrateable acidity (to pH 7) in the outflow. All of the organic acids produced are exported, with the exception of those neutralized by internally generated alkalinity or inputs of alkalinity from external sources. None of the organic acid production is neutralized at Thoreau, while approximately half is neutralized at Marcell and a third at ELA (Urban et al., 1987).

Studies of a large number of bogs in Eastern North America with varying levels of sulphate deposition indicate that organic acid production is not affected by mineral acid deposition, at least at the levels experienced in North America. (Urban et al., 1987; Gorham et al., 1986).

In all three peatlands (Table 2), organic acids are the principal source of acidity export and, in one case (Marcell), the only source. Although organic acid production was highest at Marcell, the amount neutralized was largest and, therefore, export was the least of the three peatlands. Net organic acid export at Marcell, ELA and Thoreau was 142, 166 and 195 meq m^{-2} yr^{-1}, respectively.

Measurements of dissolved organic carbon from peatlands are scarce. McKnight et al. (1985) reported a value of 8.6 g m^{-2} yr^{-1} from Thoreau's bog. This is high relative to mineral soils. The mean carbon export from the eastern U.S. is estimated to be 0.43 - 2.5 g m^{-2} yr^{-1} (Tate and Mayer, 1983). In contrast, the mean annual export from bogs in

Table 2:

Annual Acidity Budgets for Peatlands At Marcell, ELA and Thoreau Peatlands

	Marcell 1971-1984	ELA 1984	Thoreau 1976
Organic Acidity:			
Production	263	255	195
Neutralized	121	89	0
Export	142	166	195
Mineral Acidity:			
Inputs and Sources:			
Cation Uptake: NH_4	20	16	5
Ca,Mg,Na, K	55	70	11
Upland Runoff	-44	-3	0
Atmos. Deposition	-2	-7	104
Acid Application	0	43	0
Total	29	119	120
Sinks:			
Anion Uptake: NO_3^-	16	46	24
SO_4^{2-}	24	64	95
Weathering	<76	?	0
Total	116	110	119
Mineral Acidity Export	-87	9	1

(All units in meq m^{-2} yr^{-1})

(Source: Urban and Bayley, 1986)

northeastern North America is estimated to range from 5-20 g m^{-2} yr^{-1} (Urban et al. 1987). Dissolved organic carbon is high in many mineral soils but the export is quite small because the organic matter is precipitated in the B horizon and later oxidized.

At Marcell and ELA, dissolved organic carbon exports were similar in magnitude to each other but about three times larger than Thoreau; mean value for 1981-85 were 21.2 ± 6.9 and 25.0 ± 11.9 g m^{-2} yr^{-1}, respectively (Urban et al., 1989b). The carboxylate anion content of the dissolved organic carbon for all three sites ranged from 7-24 μeq (mg DOC)$^{-1}$. There was no seasonal or site variation. This translates to net organic acidity exports of 163 and 166 meq m^{-2} yr^{-1}, respectively. Export from Thoreau's bog was similar at 195 meq m^{-2} yr^{-1}. By comparison, inputs of dissolved organic carbon from upland soils were 3.4 gm^{-2} yr^{-1} at Marcell and 15.0 g m^{-2} yr^{-1} at ELA. This implies that 60-80% of the exported carbon was generated within the peatlands (Urban et al., 1989b).

At a fen located close to the principal site of investigation at Marcell (which is a bog), exports of organic acids were nearly twice as large as the bog at 550 meq m^{-2} yr^{-1} (Urban et al., 1989. This appears to be related to the runoff which was twice as large as the runoff from the bog. However, greater inputs of bases to the fen from surrounding uplands reduced the export to 183 meq m^{-2} yr^{-1}, which was similar to the bog.

6.3 Mineral Acidity: Inputs And Sources

The net mineral acidity export (inputs + sources - sinks) at Marcell, ELA and Thoreau was -87, +9 and +1 meq m^{-2} yr^{-1}, respectively. These values are very low compared to organic acidity export. The negative value at Marcell implies that this peatland acted as a net sink for mineral acidity rather than an exporter. These results suggest that in the short-term at least, acid deposition on this peatland is largely neutralized.

A dominant source of mineral acidity in peatlands is cation uptake of ammonium (NH_4^+), calcium, magnesium, sodium and potassium. This acts as a source of acidity by releasing equivalent amounts of hydrogen ions (H^+) in exchange for these ions, maintaining the charge balance (Kilham, 1982). The term 'uptake' includes uptake by plants, as well as ion exchange within the peat. Acidity generated by cation uptake is directly proportional to the cation inputs. The cation uptake at Marcell, ELA and Thoreau is 75, 86 and 16 meq m^{-2} yr^{-1}, respectively. Inputs of cations are lowest at Thoreau because the bog is much farther from the cultivated prairies than the other two sites and dustfall is relatively low.

Net atmospheric deposition of mineral acids was very high at Thoreau at 104 meq m^{-2} yr^{-1}. This is not surprising since it is located near the zone of highest sulphate deposition in the U.S. at over 30 Kg $ha^{-1}yr^{-1}$ (= 1.44 10^5 meq m^{-2} yr^{-1}). By comparison, net atmospheric deposition of mineral acidity was slightly negative at both ELA and Marcell. This was due either to a slight loss of hydrogen ion from evaporation, or to the fact that atmospheric deposition acted as an alkalinity source because of alkaline dust in the precipitation from adjacent prairies. Hemond (1980) indicates that acid deposition at Thoreau is completely neutralized by the uptake and reduction of sulphate and nitrate (discussed next section).

Negative acidity values for upland runoff (and also atmospheric deposition) imply a net alkalinity source or proton (H^+) sink. This was high at Marcell due to its proximity to the prairie with high cation inputs from runoff (Urban and Bayley, 1986). Acidity from runoff

was 0 at Thoreau because the bog is ombrotrophic, far from major dustfall sources, and receives all of its mineral acidity from atmospheric sources (Table 2).

At the ELA site a 1:1 (molar basis) mixture of nitric acid and sulphuric acid has been applied every month for half the year over several years (Bayley et al., 1988). This has increased the acid loading of the site ten-fold which is equivalent to reducing the pH of the precipitation from pH 4.9 to 4.0 (Urban and Bayley, 1986). Acid application for the year was 43 meq m^{-2} yr^{-1}, which is the mean deposition rate over eastern North America.

Total mineral acidity inputs at Marcell, ELA and Thoreau were 29, 119 and 120 meq m^{-2} yr^{-1}, respectively (Table 2). The largest contribution at Thoreau was atmospheric deposition. At ELA, the mineral acidity is contributed largely by cation uptake and about half that amount from direct experimental acid applications. At Marcell, cation uptake was also the largest contributor but this was substantially reduced by cation inputs from upland runoff (Urban and Bayley, 1986).

Additional sources of mineral acidity in peatlands include: (1) Carbonic acid (H_2CO_3) which is formed from the reaction of water and carbon dioxide produced by the decomposition of organic matter. (2) Aluminum ions in the soil solution which have a tendency to hydrolize to form aluminum hydroxide ($Al(OH)_2^+$) releasing hydrogen ions. Neither of these sources was considered in the compilation of the acidity budgets in Table 2, by Urban and Bayley (1986).

The role of CO_2 in the acidity budgets of peatlands and peatland waters has largely been overlooked, and is only now being realized by some investigators Shotyk (1988). Shotyk (1988) found 1.58-5.5% CO_2 (v/v) in the gases of Luther bog in Ontario. Under ideal (equilibrium) conditions, 5% CO_2 ($=10^{-1.3}$ atm) is sufficient to produce a solution of pH=4.55.[1] This is well within the pH range reported for many Sphagnum bog waters. Shotyk (1988), however, concludes that it seems unlikely that carbon dioxide is more than a minor contributor to the total acidity of wetland waters on the grounds of "physico-chemical objections". Further investigations of its role, as well as that of aluminum in determining the acidity of peatland waters are needed.

6.4 Mineral Acidity Sinks

Total mineral acidity sinks are approximately the same at all three sites. Mineral acidity sinks or losses (Table 2) are due to uptake of anions by plants and/or possibly direct adsorption of nitrate (NO_3^-) and sulphate (SO_4^{2-}), as well as weathering. As long as anion uptake exceeds anion deposition, the acidity budget is determined by organic acid production and inputs of alkalinity. This is evident in all three sites shown in Table 2. Nitrate and sulphate inputs originate from atmospheric deposition. The uptake by plants acts as a sink lowering the free hydrogen ion concentration. Anion uptake, includes direct adsorption on the exchange complex of the peat and uptake by plants. The uptake by plants

---

1 An atmosphere containing dissolved carbon dioxide in equilibrium with pure water lowers the pH of the water by the formation of carbonic acid. The change in pH is given by (Shotyk, 1988):

$$pH = 3.9 - 1/2 \log P$$

where P = the pressure of the carbon dioxide in atmospheres.

substitutes $2HCO_3$ or H_2O for H_2SO_4 (i.e. $SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow 2H_2CO_3^- + H_2S$, Gorham, 1988, personal communication). Weathering refers to the dissolution of iron and aluminum inputs (see examples, reactions 3 and 4, Table 1). This acts to release acidity by hydrolysis which consumes free hydrogen ions (Urban and Bayley, 1986).

Combined uptake of sulphate by plants and peat was considerably larger than nitrate uptake at all three sites. The largest sulphate uptake was at Thoreau which was about four times larger than the uptake at Marcell. The annual retention of nitrate was larger than the retention of sulphate. In all three peatlands, 98% of the nitrate input was retained annually. Urban and Bayley (1986) indicate that the annual retention of sulphate was 56% at Marcell, 74% at ELA and 77% at Thoreau. The retention and release of sulphate appears to be controlled by hydrologic events.

7. NITROGEN AND SULPHUR DYNAMICS

7.1 Generation of Acidity/Alkalinity

The concentrations of nitrate and sulphate in the surface waters of bogs are much lower than those in atmospheric precipitation (Table 3). This is due to uptake of these anions by various processes. Nitrate is primarily removed from bog surface waters by plant uptake and sulphate by microbial reduction (Gorham et al., 1987). Both processes generate alkalinity (Table 1) which neutralizes the hydrogen ions associated with sulphate and nitrate in acid deposition.[2] In general, oxidation of sulphur and/or nitrogen (nitrification) increases the acidity of the water by releasing free hydrogen. By contrast, reduction consumes free hydrogen and increases the alkalinity (Urban and Bayley, 1986). Acidification may occur if anion uptake is slow relative to the rate of acid deposition. Acidification of the surface layers of peat may also occur if reduction or anion uptake occurs deeper within the peat rather than at the surface (Urban and Bayley, 1986) delaying acidification of receiving waters. On the whole peatlands can be viewed as large storage reservoirs for acidity,waters for many years, or, perhaps decades, by progressive accumulation of sulphate and nitrate. The storage effect, however, is likely to have the inverse effect in areas where the deposition has declined; delaying recovery of receiving waters for prolonged periods following a reduction in deposition. There is some evidence for delayed recovery. At Dorset, Ontario, Plastic Lake has been studied for several years (Dillon et al., 1987). The lake receives runoff from both upland soils, as well as a nearby wetland. The upland soils are presently recovering (increasing in alkalinity) following a 30% reduction in acid deposition which began about a decade ago. However, Plastic Lake has continued to acidify (or, at least it has not recovered). LaZerte (1989, personal communication) concludes that the delay is caused by the wetland due to historically stored acidity, either as the storage of reduced sulphur and/or by the exchange of base cations, received from recovering upland areas, for hydrogen.

7.2 Nitrogen Uptake

Nitrogen is cycled in peatlands in many forms (e.g. NO_3^-, NH_4^+, N_2, NO_x, HNO_3 and organic N), but the acidity budget is only determined by the retention of charged species (Urban et al., 1987). Organic nitrogen accounts for approximately 60-90% of the total nitrogen in peatland waters (Shotyk,

---

2 Alkalinity is also expressed as base cations - strong acid anions (Bayley and Schindler, 1987).

Table 3:

Mean Nitrate and Sulphate Concentrations In the Surface Waters of Bogs From Newfoundland To Manitoba and In Atmospheric Precipitation at Nearby Stations

		SO_4^{2-} (meq l^{-1})	NO_3^- (meq l^{-1})
Atmospheric Precipitation		0.050-0.100	0.010-0.40
Bog Water	Range	nd-0.082	nd-0.003
	Mean	0.018+/-0.016	85% nd

(nd=not detected).

Source: Gorham et al. (1987)

1988). Total dissolved nitrogen ranges from 0.5 - 2.0 mg l^{-1} (Shotyk, 1988). Both nitrogen uptake by plants and nitrogen reduction (denitrification) act as sources of alkalinity. Nitrogen acts as a primary macronutrient for plant growth and is rapidly taken up following its deposition on the surface of a bog or fen. Nitrogen is taken up rapidly by plants, both as ammonium (NH_4^+) and as nitrate (NO_3^-), although ammonium is the [Bpreferred form for Sphagnum vegetation (Bayley, et al., 1989). At the Marcell site (Table 2) only 6% of the total nitrogen requirement for plant growth was supplied by nitrate deposition (Urban et al., 1987).

At the ELA site, concentrations of nitrate rose rapidly following acidification but then returned to background levels within 24 hours (Bayley et al., 1988). During the first fe[Bw years of the experiment there was no increase in nitrate concentration of pore waters, even after repeated acid irrigation of the wetland surface (Bayley et al., 1987).

Nitrate uptake includes assimilation by plan[Bts, denitrification and/or dissimilatory reduction to ammonium. In general, field evidence suggests that at current rates of atmospheric deposition in North America, nitrate will not adversely affect peatlands in the early years following increased acid deposition and instead, may act as a fertilizer to bogs and nutrient-poor fens, stimulating plant growth (Urban and Bayley, 1986). By contrast, in England where nitrate deposition is extremely high (in excess of 60-70 meq m^{-2} yr^{-1}), nitrate inputs are becoming toxic to plant growth and damage to peatlands is occurring (Woodin et al., 1985).

Bayley (et al. 1988) indicate that there is a limit to the long-term nitrogen uptake, beyond which acidification of the wetland begins to occur. In the minerotrophic (poor fen) areas of ELA, surface waters began to increase in nitrogen in the sixth year of the experiment. No increase was observed in the first 5 years of the experiment. Nitrate concentrations in the surface of the fen now exceed the μeq l^{-1} level which Rudd et al. (1989) calculate is the threshold concentration where acid sensitive lakes start to lose their alkalinity. Once this threshold is exceeded, the wetland is no longer protecting downstream lakes from acidification with nitric acid, even though large amounts of nitrate are retained within the wetland (Bayley et al., 1988).

7.3 Sulphur Uptake

The upland portion of watersheds susceptible to acidification tend to release most of the sulphate received from precipitation into receiving waters (Brakke, 1981; Bayley and Schindler, 1986 and Likens et al., 1977). By contrast, peatlands, in general, act as a temporary sink for sulphur (Brakke, 1981; Urban et al. 1986; Bayley et al., 1986; Behr, 1985; Calles, 1983). Kerekes et al. (1985) and Vitt and Bayley (1984) have demonstrated that sulphate levels decline as water flows through peatlands. The retention of sulphur by peatlands is maximized when hydrologic conditions favour increased contact time between the water, vegetation and peat. In general, sulphate uptake occurs at a much slower rate than nitrate uptake and occurs at a deeper level in the peat. Sulphate is also much more mobile in peat than nitrate (Bayley et al., 1988).

Mobility of sulphate may result in the acidification of bog waters or the stripping of base cations from the moss and peat. The magnitude of the response depends upon the base saturation level of the peat. At ELA Bayley et al., (1986) found that in the minerotrophic (base-rich) areas of the fen, acid

application resulted in the release of cations from the peat so that the net effect was a relatively small increase in the acidity of the water.

Concentrations of nitrate have started to rise in the surface water after 5.5 years of acidification; sulphate concentrations have not increased (Bayley et al., 1989, personal communication). In contrast, in the oligotrophic (base-poor) areas, the increase in the acidity of the bog waters was much larger as a result of the uptake of cations from the irrigation water (lake water was used) and simultaneous release of hydrogen ions from the peat (Urban and Bayley, 1986).[3] Concentrations of sulphate in the surface waters have increased significantly while nitrate concentrations have remained constant (Bayley et al., 1989). There was no increase in H^+ from the addition of nitric and sulphuric acid. In both parts of ELA, the pH of the surface water has not decreased, implying that the wetland has a greater capacity to buffer acidity (pH) than its capacity to tolerate acid anions.

At ELA, sulphate concentrations in pore water remained elevated for a week or more after acid irrigation. This makes it more susceptible to loss of sulphur by runoff from the area, than loss of nitrate. In the long term, after six years of acidification, the surface waters in the oligotrophic (bog) area have significantly increased in sulphate concentration (Bayley et al., 1988).

In bog plants Sphagnum accounts for most of the sulphur uptake (Urban et al., 1989b). Bayley et al., (1986) found at ELA that Sphagnum moss removed most of the sulphate following irrigation by acids, and acid concentrations in the pore water remained about the same as those prior to the irrigation. At ELA annual sulphate retention varied from 9-70% between 1981-87 (Bayley et al., 1988). From 1981-84 the storage ranged from 21-51 meq m^{-2} yr^{-1} (Bayley et al., 1986). Retention was generally lower during dry years as a result of oxidation and subsequent flushing. At Marcell and Thoreau the average annual retention of sulphate was 56% and 77%, respectively (Urban et al. 1986; Hemond, 1980). The range of annual sulphate retention from bogs throughout eastern North America is estimated to be 60-90% (Urban et al., 1987). At Marcell 37% of the total sulphur input was retained from 1981-84. Of the exported sulphur, organic sulphur accounted for 33% of the total (Urban et al., 1989b) Gas emissions of sulphur (H_2S) are low at Marcell. The measured accumulation rate of sulphur within Marcell bog is $1.2 \times 10^4 \pm 1.9 \times 10^3$ meq m^{-2} yr^{-1}, which agrees closely with the difference between measured input and output ($1.3 \times 10^4 \pm 9.1 \times 10^3$ meq m^{-2} yr^{-1}.

The depth at which sulphate is adsorbed by the peat and moss has not been established. Bayley et al., (1986) also found in laboratory experiments that there were high rates of sulphate uptake by both live and dead moss. It is not known whether the sulphate taken up by moss is in temporary storage, which may later be flushed out, or whether it is permanently fixed (Bayley et al., 1986).

In addition, Bayley et al., (1988) observed that the retention of sulphate by Sphagnum was higher when a mixture of sulphuric acid and nitric acid was applied. The net retention by Sphagnum

---

3 According to the principal of electroneutrality, the charge balance must be maintained between plants and soil (or peat) and the surrounding water. Thus, when a positive ion is taken up by a plant or peat, a positive ion is released into the water (similarly also for negative ions).

was 45%. 15-20% was retained when sulphuric acid alone was applied. This implies that there is some form of interaction between these acid anions, perhaps by competition for exchange sites.

7.4 Sulphur Oxidation/Reduction Processes

Bogs and fens generally have a very large capacity for sulphate reduction. In the eastern North America bogs which have been intensively studied, 60-93% of the sulphate deposition is retained in reduced form (Urban et al., 1987). There is much evidence to suggest that all of the sulphur is not permanently stored within bogs (Behr, 1985; Bayley et al., 1986). Reduced sulphides may later be oxidized during drawdown of the watertable which allows oxygen to penetrate deeper into the peat. Increased mineralization of organic sulphur compounds in the peat by heterotrophic decomposer activity in dry peat may also be a contributing factor to the oxidation of sulphur (Bayley et al., 1986). With subsequent rainfall, sulphate may be flushed from the wetland, which may, in certain circumstances, result in increased levels of acidity in the runoff. At ELA, the hydrology of the fen appears to have a much greater influence on sulphate retention than the amount of acid applied (Bayley et al., 1988) Urban et al., (1987) suggest that wetlands that are flushed more rapidly have lower retention efficiencies.

An autumn pulse in sulphate levels has been recorded at a fen at ELA, a small fen near Dorset Ontario, a fen receiving acid mine drainage in Virginia and other sites in the Maritimes, the U.S. and England (Behr, 1985; Bayley et al., 1986; LaZerte and Dillon, 1985; Weider et al., 1985; Brakke, 1981; Rippon et al., 1980; Brown 1980; Weider and Lang, 1982). At ELA the sulphate concentration in the water discharged from the fen increased to over 40 times the summer levels following the first rainfall in September. Retention of sulphate was also lowest following long hot summers when conditions favouring oxidation were at their maximum.

It is possible that, in the short term, storage of labile forms of sulphur may occur on an annual basis. Organic and inorganic forms may later be remobilized during an exceptionally dry year when the water table is low, and flushed out in a massive sulphate pulse. Urban et al., (1987) suggest that smaller bogs are more susceptible to rapid hydrologic changes and are, therefore, more likely to exhibit rapid flushes in the spring and fall with consequent lower annual sulphate retention.

It is primarily because of sulphate reduction, that the problem of defining a fixed level of sulphate loading which results in acidification of bogs and fens has proven so elusive to investigators. Sulphate reduction is closely related to local hydrologic conditions which control the level of the water table. This may vary from year to year, so that, in the short term, the effect on the wetland is difficult to define. Nevertheless, over the long term, a gradual increase in sulphate levels might be expected, barring any major climatic changes, which, ultimately, will result in a decline in the pH of many peatland waters.

The redox-pH stability field for sulphur is shown in Figure 1 (page 14). It is evident from the diagram that sulphate is readily reduced to sulphide at pH 4 and redox potential (E_h) = 0 volts, the values common to most bogs.[4] (Footnote 4, page 15) The principal sulphur reducing bacterium at pH 4 is Desulfovibro which uses sulphate as a hydrogen acceptor in an oxidative metabolism to produce hydrogen sulphide, H_2S (Wetzel, 1976). This is an

FIGURE 1: REDOX-PH STABILITY FIELDS FOR COMMON SULPHUR SPECIES OCCURRING IN PEATLANDS (Source: Wetzel, 1976).

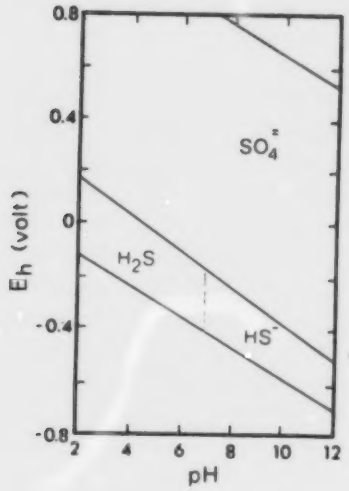
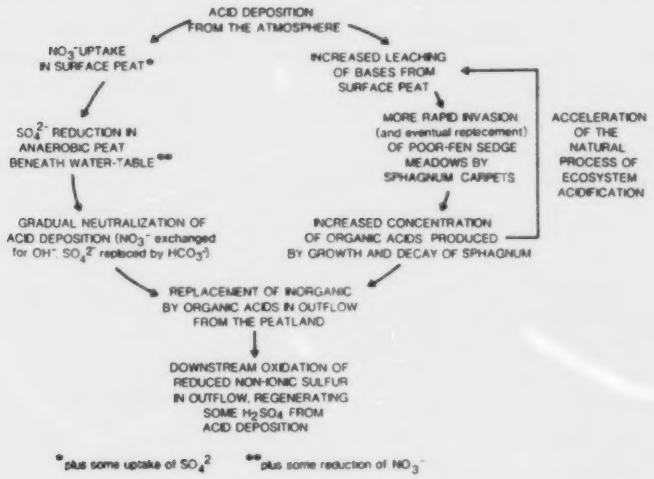


FIGURE 2: CONCEPTUAL MODEL OF THE EFFECTS OF ACID PRECIPITATION UPON A POOR FEN VULNERABLE TO ACIDIFICATION (Source: Gorham et al., 1987).



anaerobic bacterium which derives oxygen from sulphate for oxidizing organic matter. The main oxidizing bacterium is Thiobacillus thioxidans which oxidizes sulphide to sulphate in a two stage process involving conversion of sulphide to elemental sulphur and subsequent oxidation to sulphate (Wetzel, 1976). Although purely chemical oxidation will occur in the absence of this bacteria, it requires approximately 200 times longer to produce the same effect.

7.5 Effect of the Sulphur Flush On Other Ions

As in the case with acid deposition, the effect of oxidation and release of sulphate may result in acidification of the surface waters of the peatland and the gradual depletion of basic cations from the moss or peat - the response depending upon the base saturation level of the peat. In some peatlands, the autumn pulse in sulphate is not necessarily accompanied by a pulse in hydrogen ions, with a corresponding decline in pH, as occurred in the sites mentioned earlier. (Bayley et al., 1986). In minerotrophic peatlands, the oxidation and release of sulphate generates a simultaneous release of base cations rather than an acid pulse. In oligotrophic peatlands, the pH is more likely to fall sharply in response to oxidation and flushing of sulphate. A release of hydrogen ions accompanies this instead of alkaline cations, owing to the base-poor nature of the peat.

Bayley et al., (1986) found evidence at the ELA site that the release of sulphate is accompanied by a release of calcium and magnesium as salts of sulphate in the water. This contrasts with evidence from other study sites such as Dorset, Ontario and Norway where hydrogen ions, as well as base cations, accompany the release of sulphate (Brakke, 1981; National Research Council of Canada, 1981). Bayley et al., (1986) suggest that the release of hydrogen ions with sulphate occurs in peatlands with a depleted cation content, and/or in an advanced stage of acid deposition in which calcium and magnesium have been exhausted or are nearing exhaustion. At ELA acid deposition (by irrigation) has been high for a relatively short period of time, while the deposition at Dorset, Ontario and Norway sites has been high for several decades. Although both sites release calcium and magnesium along with hydrogen ions, this was minor compared to the ELA site probably because of prolonged sulphate deposition resulting in cation depletion. It is unlikely that lower hydrogen ion concentrations at ELA were due to differences in the cation supply because the ELA site actually had a lower cation supply than the Norway site and the Eastern Ontario site. (Bayley et al., 1986).

At ELA Bayley et al. (1986) observed different responses in different regions

---

4 The redox potential, E_h in volts, is proportional to the change in free energy per mole of electrons produced by the reaction. Redox potential is defined by the Nernst equation (Fergusson, 1982):

$$E_h = E_h^0 + \frac{2.3\,RT}{n\,F} \log \left(\frac{\text{oxidant}}{\text{reductant}}\right)$$

E_h^0 = ground or reference state in which the activity of the substance is 1,

n = the number of electrons transferred in the reaction,

F = Faraday constant (9.65×10^{-4} C mol^{-1}),

R = gas constant,

T = temperature.

of the peatland. The peatland consists of a central oligotrophic area, which is poor in base cations, surrounded by a peripheral minerotrophic area, richer in base cations. In the oligotrophic area, acid irrigation resulted in the uptake of base cations from the irrigation water. These were exchanged for hydrogen ions in the peat and Sphagnum moss, resulting in an increase in the acidity of the pore water. In the minerotrophic areas, the irrigation by acids resulted in a release of cations from the peat and the increase in acidity of the pore water was lower. Oxidation and release of sulphate from the minerotrophic areas resulted in increased calcium concentrations instead of reduced pH. In both areas, the organic acids behaved as a buffer against further pH change.

7.6 Sulphur Species In Peatlands

Sulphur in peat occurs in a variety of forms. These include:

(1) Organically bound sulphur which occurs as two species: carbon-bonded sulphur which is the dominant form and non-carbon bonded (ester) sulphate. With the former, sulphur is directly attached to carbon by the S-C bond (Stevenson, 1987). Carbon bonded sulphur includes amino acids (cysteine and methionine) and proteins (Stevenson, 1987). Ester sulphate contains the C-O-S linkage (eg. phenolic sulphate and sulphated polysaccharides).[5]

(2) Inorganic sulphur includes sulphate (SO_4^{2-}), pyrite (FeS_2), pyrrhotite (FeS) and elemental sulphur (S^0) (Weider et al., 1985).

Organic sulphur forms from the assimilatory reduction of sulphate, largely by micro-organisms, but also by plants, and also from the reaction of H_2S with various organic molecules (Casagrande et al., 1979; Brown 1986). Organic sulphur forms the largest component in peat, generally in excess of 90% of the total sulphur. At ELA organic sulphur accounted for 95%, and at Marcell 98%, of the total sulphur present; the remainder being comprised mainly of pyrite (Behr, 1986; Urban et al., 1987; Urban et al., 1989b).

8. EFFECT OF ACID DEPOSITION ON HIGHLY SENSITIVE PEATLANDS

8.1 Changes In Peatland Flora

Fens and bogs normally exhibit markedly distinct assemblages of plant species. Fens characteristically have greater diversity of plant species than bogs. In northern Minnesota, Gorham et al., (1987) found that the fen plots (10x10m) contained 12-26 species, the number increasing with pH. By contrast, the bog plots studied had only 7-14 species. [BHowever, while some species are found only in fens, there is no species which is confined strict to bogs. The pH characteristics of fens and bogs are given by Sjors (1950) as:

bog	3.7-4.2
extremely poor fen	3.8-5.0
transitional poor fen	4.8-5.7
intermediate fen	5.2-6.4
transitional rich fen	5.8-7.0
extremely rich fen	7.0-8.4

5 Ban ester is an organic compound formed by the reaction between carboxylic acid and an alcoholic or phenolic hydroxyl compound. Esters have the general formula RCOOR' (e.g. dimethyl sulphate ($2CH_3HSO_4$) which is an ester of sulphuric acid.

Fens with low alkalinity are susceptible to rapid change and may be rapidly acidified by the progressive intrusion of Sphagnum mosses which induce major changes in their plant communities. Base saturation plays a critical role. As the base saturation declines, organic acids build up to higher concentrations, pH declines and the lowered cation supply and increased acidity favour intrusion of Sphagnum (Gorham et al. 1985; Clymo, 1987, Clymo and Hayward, 1982).[B A positive feedback mechanism develops, increasing acidity, stripping away base cations and further enchancing Sphagnum growth.

A conceptual model of the chemical and biological effects of acid deposition upon a fen vulnerable to acidification is shown in figure 2 (page 14). As a fen undergoes the transition to a bog, minerotrophic inputs are titrated away by the i[Bncreasing organic acid inputs from decaying vegetation. Calcium and magnesium concentrations in the water decline from a few tenths of a meq l^{-1} to a few hundredths of a meq l^{-1}. The acidity also undergoes an abrupt change from slightly acidic conditions (pH 6), occurring in fens, to pH 4, the acidity of most bogs.

The transition may be quite rapid, in the order of a few decades (Gorham 1988, personal communication). This is evidenced by a bimodal pH frequency distribution of bogs and fens, with separate peaks occurring at pH 4 and pH 6, and a relatively low frequency of wetlands at intermediate values, figure 3 (page 18). The latter are usually classified as floristically poor fens and generally exhibit chemical characteristics intermediate between bogs and fens, in addition to the pH. In bogs, base saturation generally declines to very low values and adsorbed hydrogen ions replace base cations. In a study of 21 bogs and 42 fens Gorham (1953) found that the base saturation of bogs generally ranges from 3-25%, whereas in fens it occurs at much higher levels, 52-100%.

Severe acid deposition may cause damage to peatland vegetation. In areas of high acid deposition, British bogs have lost most of their dominant Sphagnum vegetation over the last 200 years (Tallis, 1964). Ferguson et al., (1978) showed that several Sphagnum species were inhibited by the application of high concentrations of sulphite (HSO_3^-), sulphate (SO_4^{2-}) and sulphur dioxide (SO_2). Deposition of 10 meq l^{-1} of sulphate over an extended period caused a significant decline in the growth of Sphagnum tenellum, S. imbricatum, S. recurvum, S. capillaceum and S. magnellanicum. Concentrations of up to 10 meq l^{-1} have been observed in peak acid rainfall events in Europe (Ferguson et al., 1978). In British experiments in which Sphagnum was transplanted from unpolluted to polluted areas (nitrate rainfall concentrations of 1 meq l^{-1}), nitrate uptake was rapidly reduced due to a build-up of ammonium in the plant tissue (Lee et al., 1987).

In the short term acid deposition appears to stimulate growth. At ELA (Table 2), the application of sulphuric and nitric acid resulted in a significant increase in growth of three Sphagnum species, Sphagnum augustifolium (lawns), S. magellanicum (mid-hummocks) and S. fuscum (hummock tops) for several years (Bayley et al., 1987). The greatest increase in growth occurred in the lawn species. With the exception of the hummock-top species, there were no significant differences in growth between the minerotrophic and the oligotrophic regions of the fen for the first two species. The sulphate concentration in the irrigation water was 0.92 meq l^{-1}, which is somewhat higher than the mean concentration in precipitation for Eastern Canada (Bayley et al., 1987). The nitrate concentration was 0.52 meq l^{-1}, which is approximately the mean concentration in

FIGURE 3: FREQUENCY DISTRIBUTION OF PH IN PEATLANDS IN NORTHERN MINNESOTA (Source: Gorham et al., 1984).

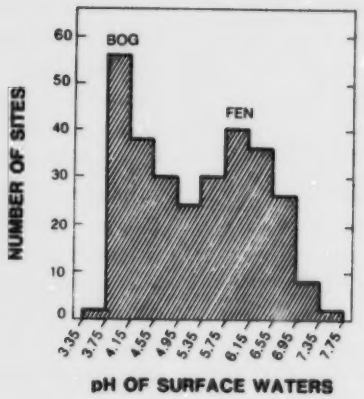
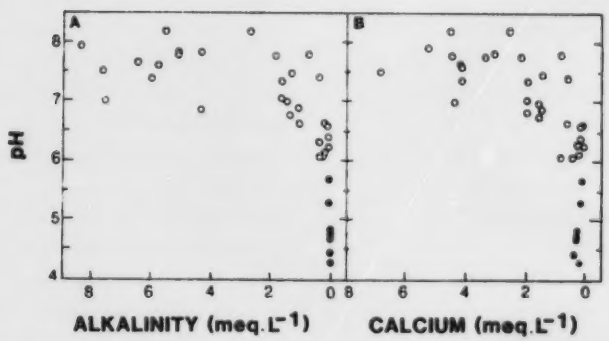


FIGURE 4: THE RELATIONSHIP OF PH TO ALKALINITY AND CALCIUM IN THE SURFACE WATERS OF SMALL PEATLANDS IN NORTHWESTERN MINNESOTA (Source: Gorham et al., 1987).



precipitation in Eastern Canada (0.56 meq l^{-1}). The fen appears to be highly buffered due to the high concentration of organic anions and may have a considerable capacity to adsorb nitrate and sulphate before it becomes saturated and damage the vegetation growth results.

8.2 Chemical Changes in Transitional Peatlands

The relationship of pH to alkalinity and to calcium in the surface waters of peatlands gives an indication of the chemical stability of a fen and its Probability to resist transition to a bog (figure 4, page 18). Gorham et al., (1987) indicate that once a fen has reached a fixed end-point (pH 4.5), alkalinity of approximately 0.40 meq l^{-1} and calcium of 0.15-0.25 meq l^{-1}, the transition from a fen to a bog occurs rapidly as minerotrophic inputs are cut off. This is illustrated in figure 4 in which the pH of bogs and fens is plotted as a function of alkalinity and calcium concentration in meq l^{-1}. At pH 6 and below and very low alkalinities and calcium concentrations, there is an abrupt transition and the peatlands are dominated by carpet-forming sphagnum mosses (solid circles).

The process of acidification which accompanies the transition from fen to bog results in a abrupt decline of base cations in the ion exchange complex of the peat. Most of these ions are in the adsorbed state rather than in solution. Exchange of adsorbed nutrient cations for hydrogen ions on the peat is difficult if the peat is already saturated with hydrogen ions. Nutrient availability is reduced to very low levels. In addition, phosphate becomes unavailable due to fixation at low pH levels (Brady, 1974). Low base saturation and phosphate fixation impose severe limitations upon plant growth and the diversity of the floral community which can survive under these conditions.

There is evidence from peat cores removed from bogs that the transition from fen to bog as a result of natural processes probably occurs on a time scale of a decade or two (Gorham et al., 1987). In cases of very high levels of acid loading, as occurs in Britain and in the region proximal to Sudbury, Ontario, leaching of fens may initiate or accelerate the invasion of Sphagnum species and the subsequent transition to a bog (Gorham et al., 1987). Even in cases where the nitrate and sulphate concentrations are well below the level of atmospheric precipitation because of uptake and reduction of these anions, leaching of the surface peat in slightly acid fens, low in alkalinity, may strip bases away to the point where Sphagnum invasion is initiated or accelerated (Gorham et al., 1987).

Vegetation change does not necessarily follow in all instances as a result of increased acid deposition. Bayley et al., (1988) have not detected any increase in Sphagnum growth or species change at the Experimental Lakes site, even in extremely poor fen areas after six years of continuous acid application.

9. DISSOLVED ORGANIC CARBON

9.1 Chemical Composition

The organic acids found in the runoff from bogs and fens can be divided into two general categories:

(1) Fulvic acid, which is a mixture of acidic and neutral substances but also contains a small component of bases (generally less than 4% by weight), which are soluble at low pH (pH = 2; hydrophilic).

(2) Humic acid, which is a mildly acidic solid brown material consisting of

acidic and neutral substances and also a minor basic component. Humic acid is insoluble at low pH and highly hydrophobic. On average, humic acids comprise between 10-25% of the dissolved organic carbon in the coloured waters studied by Bourbonniere (1987), the remaining 75-90% consisting of fulvic acid.

Fulvic and humic acids are regarded as polymers of acidic monomers. Basic and neutral components tend to reduce their acidic nature. The neutral component of fulvic acid is composed chiefly of hydrocarbons and carbohydrates of moderate to high molecular weight and amorphous polymers which are relatively stable and unreactive (McKnight et al., 1985). The basic component consists chiefly of aromatic and aliphatic amines which are moderately to strongly basic. Acidic components include fatty acids, phenols and short chain di- and tri- carboxylic acids which are moderately to strongly acid (Bourbonniere and Richmond, 1986). Fulvic and humic acids may be further fractionated into hydrophobic and hydrophilic acids, bases and neutrals. Hydrophilic components are functionally defined by Bourbonniere and Richmond (1986) as those components which are not adsorbed by an XAD-8 resin column at either pH 6 or pH 2 and are, therefore, soluble.

Dissolved organic carbon, although acidic by nature, also behaves as a mild buffer against further pH change by mineral acids (Stevenson, 1982). This is primarily because of the ability of the carboxylate anion (COO^-) to sequester free hydrogen ions. Negative charges also arise from phenolic (C-OH), enolic (-CH=C(OH)-), imide (-CO.NH.CO.-) and other groups (Stevenson, 1982). The effect is strongest at pH 4, which is the dominant pH of most bogs. The buffering capacity of dissolved organic carbon is 0.0075 meq mg^{-1} of DOC (Gorham et al., 1984).

The chief functional groups of humic acid are: carboxyl, carbonyl, phenolic and alcoholic hydroxyl, hydroxyl, quinone and amino and sulph-hydroxyl (Christman and Gjessing, 1983; Clark and Hawley, 1966). The main functional groups of fulvic acid are carboxyl, phenolic hydroxyl and aliphatic hydroxyls (McKnight et al., 1985). Of the fulvic acid fraction, the hydrophilic component (short chain di-carboxylic acids; e.g., oxalic acid, malonic acid) are the most strongly acidic. This contains 2-3 times more carboxyl groups as the other acidic fractions (Bourbonniere, 1986). However, the hydrophilic acid component generally comprises only about 10% of the total dissolved organic carbon (humic and fulvic acid) in the coloured waters studied by Bourbonniere (1986). The dissolved organic carbon of these waters consisted chiefly of acids 60% (values as high as 89% have been reported), whereas bases comprised only about 4%, the remainder being taken up by neutrals (Bourbonniere 1987).

Dissolved organic carbon consists chiefly of di and tri-carboxylic acids (in Sphagnum chiefly malic Acid, $HOOCCH(OH)CH_2COOH$ and citric acid, $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$ and also in lesser concentrations, oxalic acid COOHCOOH, hydroxy acids and low molecular weight polymers (Shotyk, 1986a). The pK of malic, citric and oxalic acids are 1.94, 3.13 and 2.56, respectively. These low-molecular-weight, aliphatic acids contribute very significantly to the low pH of bog waters.

Succinnic $HOOC(CH_2)_2COOH$ and fumaric HCOOHC:CHCOOH acids have also been identified in bog waters (Shotyk, 1986a). Oxalate and sulphate are strongly correlated in bog waters suggesting a redox control of oxalic acid (Shotyk, 1986a).

9.2 Organic Anion Content

Oliver et al., (1983) studied the variability of the carboxylate content from various coloured lakes, rivers and wetland waters. They concluded that the acidity contribution of organic susbstances in water is equivalent to the carboxylate anion (COO^-). They developed an empirical model to estimate the amount of carboxylic acid groups with pK 7 or less since these are the main functional groups that contribute to the acidity of coloured waters. The organic anion (carboxylate, COO^-) concentration of coloured waters is expressed as a function of the pH and concentration of dissolved organic carbon:

$$A^- = \frac{K\ C_t\ 10^3}{K + H^+}$$

A^- = organic anion concentration, meq l^{-1}

$K = 10^{-pK}$, acid dissociation constant[6],

$pK = 0.959 + 0.90\ pH - 0.039\ (pH)^2$

C_t = (fulvic + humic) acid concentration (= 10 x DOC)

DOC = dissolved organic carbon concentration, mg l^{-1}.

Oliver et al., (1983) found an average charge density of 10 microequivalents (μeq) carboxyl groups per milligram of dissolved organic carbon in the bodies of water they included in their study. Fulvic acids generally have 8-14 μeq of acidic functional groups per mg of dissolved organic carbon. Urban et al. (1989), found a mean charge density slightly higher in the bog waters at Marcell and ELA 13.5 ueq mg^{-1} DOC, (range 7-24 ueq mg^{-1} DOC), than the values measured by Oliver et al. (1983).

A^- includes free organic anions, as well as organic anions in the form of metal complexes. The model was based on data from lakes and rivers in diverse locations throughout North America. Kerekes et al., (1986) further developed an empirical model relating DOC concentration to the water colour, based on data from a large number of coloured bodies of water in Kejimkujik National Park, Nova Scotia:

DOC (mg l^{-1}) = 0.115 x colour + 2.7 (2)

this was based on a regression of 49 bodies of water with colour in the range from 5 - 290 Hazen units. Shotyk (1988), however, points out that there is a risk in using water colour as a surrogate for DOC concentrations. Precipitation and dissolution of humic acids (which are highly coloured) may affect the colour disproportionally and iron is also abundant in peatland waters.

10. MOBILITY OF METALLIC IONS IN PEATLANDS

Sphagnum moss and peat are known to adsorb high levels of metals such as aluminum and iron and also trace metals such as zinc, copper, lead and cadmium

6 The dissociation constant, K, is a measure of the extent to which an acid forms free hydrogen ions (H^+) or hydronium (H_3O^+) in water. The value increases with the strength of the acid. For organic acids in water, when the pH=pK of the acid, approximately 50% of the acid is dissociated.

(Shotyk, 1986; Gorham, 1987; Gorham et al., 1984). Acidification of peatlands may result in increased mobility of these metals. Both iron and manganese are known to become more mobile at low redox potentials and low ph. Various metals such as lead, barium and molybdenum which are sequestered by ferric hydroxide and manganese dioxide may also become mobile under these conditions. Seasonal changes in the water table may have a major effect on the cycles of various metals in bogs and fens. The greatest mobility may be expected to occur in peatlands which are floristically poor, with low ph (<6.0) and with mineral matter intermixed with the peat.

Bog surface waters are enriched in aluminum and iron relative to normal freshwaters. This increases the likelihood of organic complexing of these metals. The chemistry of iron is governed by two important factors: (1) oxidizing and/or alkaline conditions which promote precipitation and (2) reducing and/or acid conditions which promote its solution. Both iron and aluminum solubility is governed by ph, increasing with reduced ph. Sulphate reduction by micro-organisms increases the ph, which diminishes the solubility of iron and aluminum, causing them to precipitate as insoluble hydroxides.

Between ph 4.0 and ph 5.0 aluminum in solution acts as a important buffering agent against further ph change, exceeding the buffering capacity of dissolved organic carbon by 15 times (Johannessen, 1980). The buffering capacity of aluminum in lakewater is 0.111 meq mg^{-1} total aluminum, compared to 0.0075 meq mg^{-1} of dissolved organic carbon (Johannessen, 1980; Gorham, 1984). Humic and fulvic acids, however, remain the principal buffering agents in most peatland waters because of the large quantities of organic carbon compared to aluminum (typically the ratio of organic carbon to aluminum varies from 20-200:1). The buffering effect of aluminum is counterbalanced at low ph conditions by an acidifying effect associated with hydrolysis of aluminum (see discussion, section 6.3).

80-90% of the aluminum in bogs and fens is bound by dissolved humic matter (Helmer, 1987). The remaining 10-20% occurs in inorganic forms as Al^{3+}, $Al(OH)_x^{+(3-x)}$, $Al\ F_x^{+(3-x)}$ or $Al(SO_4)_x^{+(3-2x)}$. At the Marcell site (Table 2, page 6), the concentration of organic aluminum species is strongly correlated with the total organic carbon in the outflow. The average ratio of aluminum to total organic carbon was 0.28 µmol organic Al mg^{-1} TOC (total organic carbon). Since the organic complexing capacity was 1.5-2.75 µmol organic Al mg^{-1} TOC at pH 4.4, these waters were highly undersaturated with respect to aluminum. The organic binding of aluminum increases from pH 3.0 to pH 5.0 but decreases above pH 5.0 due to hydroxide-ion bonding of aluminum (Helmer, 1987).

The principal source of iron in bogs is probably atmospheric fallout of dust (Shotyk, 1988). Iron commonly occurs as pyrite in eutrophic fen peats. Pyrite is believed to form from the reduction of organic oxysulphur compounds during dissimilatory respiration, generating HS^- or organic sulphates (Altschuler et al., 1983). Iron also occurs in phosphate form as vivianite ($Fe_3P_04_8H_20$) in eutrophic fens. Siderite ($FeCO_3$) is common in minerotrophic, near-neutral fens which are rich in CO_2 (Shotyk, 1986).

Sodium is rapidly removed from most bogs and fens. At the Experimental Lakes site, however, sodium is the most conservative ion (Bayley, 1989, personal communication). This may be due to the very low concentrations at that location as a result of its distance from sea water sources. Sea spray contributions from nearby marine sources will double

or triple the sodium levels in peatlands (Shotyk, 1986). Along the east coast of Nova Scotia, sodium concentrations in the pore water of peats are more than three times higher than they are in Southern Ontario (Shotyk, 1986). Potassium is also highly mobile and is, therefore, readily leached from decaying humic material. Potassium occurs in the highest concentrations in the surface layers of the peat where it is concentrated in peat-forming plants.

About half of the calcium input in precipitation is retained by plant growth (Damman, 1978). In the zone above the water table, calcium tends to be retained in a adsorbed state. Concentrations are higher than in the anaerobic zone (Damman, 1978). In contrast, magnesium shows a gradual increase in concentrations with depth throughout the peat profile. The greatest losses of magnesium tend to occur in the aerobic zone above the water table (Damman, 1978).

Overall, the relative order of a abundance of aluminum, iron, sodium, potassium, calcium and magnesium in ombrotrophic maritime bog peat is Al > Fe > Mg > Ca > K > Na (Damman, 1978; Pakarinen, 1981 and Pakarinen and Gorham, 1983). In bog waters, Blancher and McNicol (1987) found the order was quite different: Ca > Mg > Na > Al > Fe > K. This suggests that aluminum, iron and potassium are relatively immobile compared to calcium, magnesium and sodium.

The concentration of metals in peat usually follows a disctinct "C" shape being highest at the top and bottom of the bog and lowest in the middle (Shotyk, 1986a). Aluminum and iron occur in the highest concentrations in the zone of water table fluctuation (Shotyk, 1986). The solubility of iron is influenced by the redox potential through sulphate reduction, and increases with decreasing pH. The redox potential drops significantly in the transition from the surface peat through the water table to the anaerobic peat. Iron becomes soluble under reducing conditions, whereas it precipitates under oxidizing conditions (Shotyk, 1986a). Thus, iron is immobile above the water table and accumulates as the peat breaks down. Below the water table iron occurs as mobile ferrous iron and is, therefore, depleted. The distribution of aluminum within the peat is similar to that of iron. Below the water table aluminum may be more mobile because it reacts with H_2S to form aluminum sulphide (Al_2S_2) which is oxidized to aluminum sulphate ($Al_2(SO_4)_3$) and is precipitated in the aerated peat (Damman, 1978).

ii. GEOGRAPHICAL TRENDS IN MINERAL AND ORGANIC ACIDITY IN NORTH AMERICA

Urban et al., (1987) analyzed the water and peat chemistry in 11 bogs along a transect from Minnesota and Manitoba eastward to Nova Scotia and Newfoundland to determine east-west geographic trends in acidity budgets. In general, their results show a subtle shift toward the increasing importance of mineral acidity eastward along the transect. Eastern maritime bogs were found to be the most highly susceptible to acidification from acid deposition. This was attributed to higher rates of internal acid production, and also lower water retention times in maritime bogs (due to higher levels of precipitation), with correspondingly diminished sulphate reduction. Organic acid production did not show any significant east-west trend. In addition, maritime bogs also showed increased internal acid generation due to the uptake of cations by plants. This can be attributed to higher mean annual temperatures, greater cation input from seaspray and higher mean annual precipitation and associated increased water flow rates (Urban et al., 1987). These factors favour increased plant growth, and therefore,

cation uptake, and also decomposition and peat accumulation and the corresponding adsorption of cations.

12. SEASONAL CYCLES IN MINERAL AND ORGANIC ACIDITY IN RECEIVING WATERS

Strong seasonal cycles in mineral acidity (expressed as sulphate) and organic acidity (expressed as dissolved organic carbon) have been noted by Kerekes et al., (1986) and Howell (1988). They studied several watersheds in Kejimkujik National Park, Nova Scotia. Dissolved organic carbon concentrations were at a low during the winter months and early spring when biological degradation was minimal and reached a peak in mid-summer when biological degradation of organic material was at a maximum. The dissolved organic carbon cycle was found to be weakly and inversely correlated to the hydrologic cycle. Howell (1988) suggests that a certain minimum discharge is required to flush organic compounds from the drainage basin into the receiving waters.

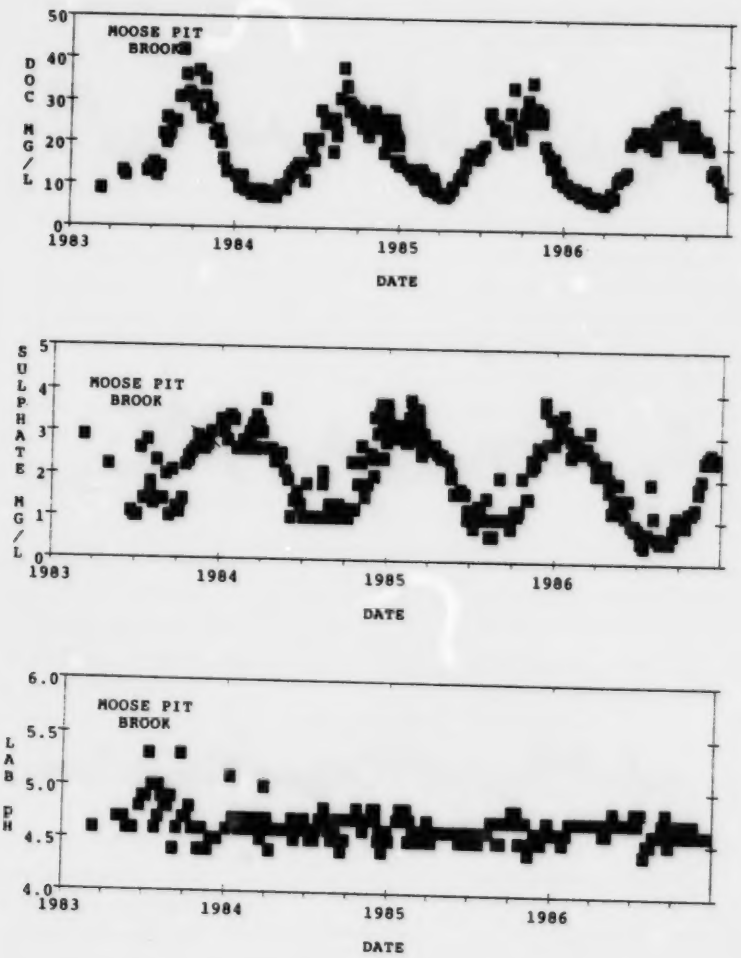
In some streams (eg. Moose Pit Brook, figure 5, page 25) sulphate showed a similar but opposing cycle to that of dissolved organic carbon, reaching a high in concentration in the winter months and early spring and a low during mid-summer. The low in sulphate occurred in spite of the elevated sulphate levels in precipitation during the summer. This is probably due to rapid sulphate reduction during the summer months (Gorham, 1988, personal communication). The dissolved organic carbon cycle has the effect of damping pH changes due to inputs of mineral acidity in drainage networks so that the pH remains fairly constant seasonally. In other streams, storage effects (due to increased residence time of the water in the cycle) result in a phase shift in the dissolved organic carbon cycle. The pH instead shows an annual cycle in which the maximum pH corresponds with the sulphate peak (e.g., Mersey River, figure 6, page 26).

13. CONCLUSIONS

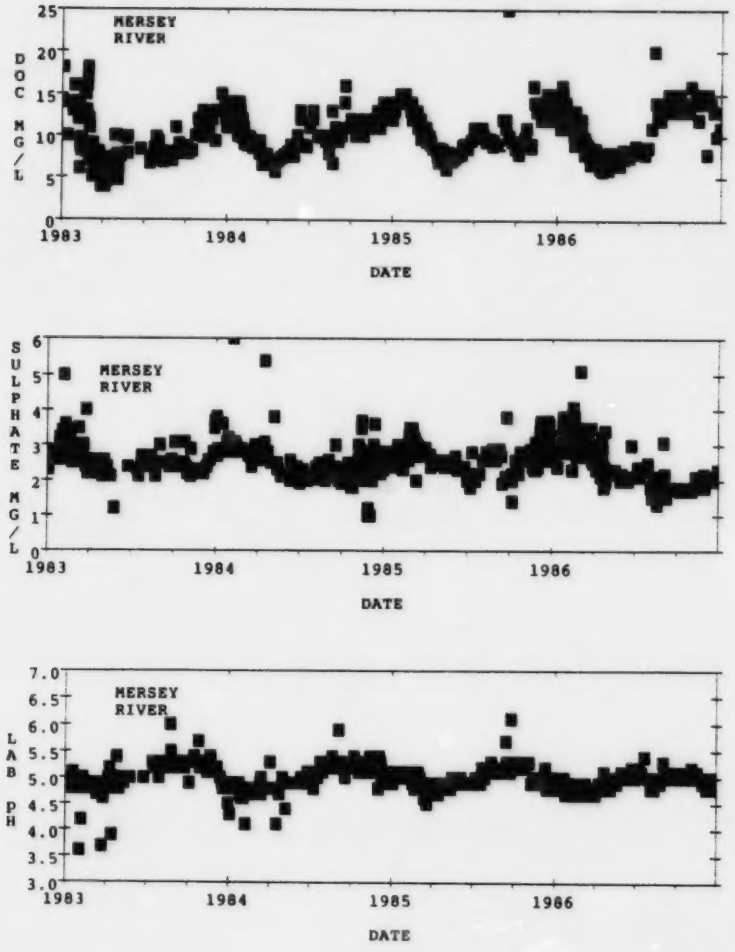
The main features of the acidity budgets of peatlands are: the production and export of large amounts of organic acids, and a high net retention of cations and anions. The production and export of organic acids greatly exceeds any mineral acid export occurring as a result of acid deposition. Provided the uptake of acidic anions exceeds acid deposition, organic acid production and inputs of alkaline cations determines the acidity budget of peatlands. Organic acids play an important role in the acidity balance of receiving waters because they buffer pH changes from inputs of mineral acidity and they also sequester metals such as aluminum. Organic acids also have a profound effect on the acidity of receiving waters. Recent studies indicate that the production of organic acids is not affected by acid deposition, except possibly in areas of extremely high acid deposition.

Field studies of the acidity budgets and cation/anion balances indicate that peatlands are capable of storing large amounts of nitrogen and sulphur. Rapid uptake of nitrogen by plants and microbial reduction of sulphur by the surface layers of peat effectively neutralize most of the atmospheric deposition of nitric and sulphuric acids at the current levels received over most of eastern North America. In the long-term, however, the storage effect may also delay recovery of wetland waters following reduction of acid deposition inputs. Sulphur storage is temporary and, in many peatlands, may be controlled by local hydrologic conditions which regulate oxidation/reduction reactions. This makes defining a fixed level of sulphate input which results in damage to wetlands, difficult.

FIGURE 5: SEASONAL VARIABILITY OF DISSOLVED ORGANIC CARBON, SULPHATE AND PH FOR MOOSE PIT BROOK, NOVA SCOTIA (Source: Howell, 1988).



GURE 6: SEASONAL VARIABILITY OF DISSOLVED ORGANIC CARBON, SULPHATE AND PH FOR THE MERSEY RIVER, NOVA SCOTIA (Source: Howell, 1988).



Base saturation also plays a key role in the response of a peatland to mineral acid deposition. Inputs of mineral acidity in base-rich peatlands increases the removal and export of basic cations from the plants and surface layers of peat. Over an extended period of time, base cation reserves may be depleted so that hydrogen saturates the system and mineral acidity is exported. This condition presumably occurs more rapidly in areas of very high mineral acid deposition or in base-poor peatlands. Thus, any regional models of the response of peatlands to acid deposition must take into consideration not only deposition levels but also the base saturation status of the wetland.

In the short-term, many peatlands appear to neutralize inputs of mineral acid deposition. Over the long-term, however, continued loss of base cations, which are either flushed out of the wetland or readsorbed in deeper layers of the peat, and storage of acidic anions will result in gradual increase of mineral acidity so that the peatland eventually becomes a net exporter of mineral acidity.

14. RECOMMENDATIONS

1. Generalized chemical models of peatland responses to acid deposition are not yet available and are urgently needed in order to complete the assessment of terrestrial and aquatic ecosystem sensitivity to acidification. Since nitrogen acts as a macronutrient for plant growth, modelling attempts should focus primarily on the effects of sulphur inputs and its relationship to the hydrogen cycle. The sulphur cycle is intricately tied in with the hydrologic cycle in peatlands. Therefore, a good hydrologic model is a necessary precursor to a geochemical model of sulphur.

2. Three basic areas of concern regarding the effects of acid deposition on peatlands which need to be addressed in a model are: (1) Floristic changes in peatlands, (2) long term (biannual or longer) changes in acid outputs and (3) long term changes in outputs of metallic ions.

3. A dearth of laboratory experiments has contributed to an incomplete knowledge of many important chemical reactions in peatlands. Detailed studies of chemical reactions such as, sulphur oxidation and reduction processes and rates, complexing of metallic ions by humic materials, and ion exchange processes in peat and plant roots would greatly enhance modelling of the acidity budget of peatlands. Studies carried out under the controlled conditions of a laboratory allow isolation from extraneous influences and greatly facilitate understanding of basic mechanisms involved in reactions, as well as determination of reaction rates under different conditions.

4. The response of peatlands to mineral acid inputs varies considerably owing to widely varying local conditions. Additional detailed field studies of the acidity budgets of peatlands with a range of floristic diversity and nutrient inputs are needed to quantify the response to acid deposition. Experiments in which acid deposition inputs are controlled (e.g., the Experimental lakes site near Kenora, Ontario) are useful and should be expanded upon because they permit analysis under a range of acid deposition conditions.

5. Necessary components of a peatland acidification response model which need further clarification include: (1) Establishment of a numerical

relationship between sulphur oxidation and reduction processes, and the hydrologic cycle which controls these processes. (2) Any modelling attempt needs to take into consideration the base saturation status of the peatland and to quantify rates of decline of basic cations in response to mineral acid inputs. (3) Determination of rates of anion uptake in peatlands and the maximum anion storage capacity. (4) The contribution of carbonic acid, formed from the decomposition of organic matter, to the total acidity of peatland waters needs to be defined.

15. REFERENCES

1. Altschuler, Z.S., Schnepfe, M.M., Silber, C.C. and Simon, F.O., 1983, "Sulphur dynamics in everglades peat and origin of pyrite in coal", Science, v. 221, p. 221-227.

2. Anderson, J., 1986, "Effects of acid precipitation on wetlands", Lands Directorate, Acid Precipitation Research, Environment Canada, Working Paper No. 50, p. 38.

3. Assessment of the state of knowledge on the long-range transport of air pollutants and acid deposition. 1986, Part 1, Executive Summary, Federal and Provincial Monitoring and Co-ordinating Committee (RMCC).

4. Bayley, S.E., 1989, Personal Communication. Freshwater Institute, Department of Fisheries and Oceans, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba.

5. Bayley, S.E., Behr, R.S. and Kelly, C.A., 1986, "Retention and release of S from a freshwater" wetland, v. 31, p. 101-114.

6. Bayley, S.E., Vitt, D.H., Newbury, R.W., Beaty, K.G., Behr, R. and Miller, C., 1987, "Experimental acidification of a Sphagnum dominated peatland: first year results", Canadian Journal of Fish and Aquatic Sciences, v. 44, p. 194-205.

7. Bayley, S.E. and Schindler, D.W. 1987, "Sources of alkalinity in precambrian shield watersheds under natural conditions and after fire of acidification" In: Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds.), Springer-Verlag, p. 531-548.

8. Bayley, S., Parker, B., Vitt, D. and Rosenburg, D., 1988, "Experimental acidification of a freshwater wetland". Wildlife Toxicology Fund, Final Report, p. 101.

9. Bayley, S.E., Parker, B., Vitt, D. and Rosenberg, D., 1988 "Experimental acidification of a freshwater wetland". Final Report to the Wildlife Toxicology Fund, Environment Canada, 102 p.

10. Blancher, P. and McNicol, D., 1987. "Peatland water chemistry in central Ontario in relation to acid deposition". Water, Air and Soil Pollution, v. 35, p. 217-232.

11. Behr, R.S., 1985, "Sulphur dynamics in an experimentally acidified mire in Northwestern Ontario", M.Sc. Thesis, University of Manitoba, p. 105.

12. Bourbonniere, R.A., 1986, "Characterization of dissolved organic matter in Kejimkujik waters." In: Proceedings Kejimkujik Calibrated Catchments Program, LRTAP Workshop, J.

Kerekes (ed.), Environment Canada, p. 55-60.

13. Bourbonniere, R.A., 1987, "Distribution patterns of dissolved organic matter fractions in natural waters from eastern Canada". National Water Research Institute, no. 87-143, Burlington, Ontario.

14. Bourbonniere, R.A. and Richmond, M., 1986, "Fractionation of dissolved organic matter". Proceedings Kejimkujik Calibrated Catchments Program, LRTAP Workshop, Kejimkujik N.S., J. Kerekes (ed.), Environment Canada, p. 5.

15. Brady, N.C., 1979, The Nature and Properties of Soils. 8th ed., MacMillan, New York, p. 462.

16. Brakke F.H., 1981, "Hydrochemistry of high altitude catchments in S. Norway. Dynamics in waterflow and release - fixation of sulphate, nitrate and hydronium. "Medd. Nor. Inst. Skogforsoksves. v. 36, n. 10, p. 21.

17. Brown, K.A., 1980, "Distribution of sulphur compounds in a peat bog in relation to stream water chemistry". British Report of Central Electricity Research Laboratories. RD/L/N 150/80. Central Electricity Generating Board, Surrey England p. 18.

18. Brakke, D.F., Landers, D.H. and Eilers, J.M., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in northeastern United States". Environmental Science and Technology, v. 22, p. 155-163.

19. Brown, K.A., 1985, "Sulphur distribution and metabolism in waterlogged peat". Soil Biology and Biochemistry, v. 17, p. 411-420.

20. Brown, K.A., 1986, "Formation of organic sulphur in anaerobic peat". Soil Biology and Biochemistry., v. 18, p. 131-140.

21. Brown, K.A., 1987, "Chemical Effects on pH 3 sulphuric acid on a soil profile". Water Air and Soil Pollution, v. 32, p. 201-218.

22. Brown, K.A., and Macqueen, J.F., 1985, "Sulphate uptake from surface water by peat". Soil Biology and Biochemistry, v. 17, p. 411-420.

23. Brown, A., 1988, Biology Dept., University of Ottawa.

24. Calles, V.M., 1983, "Dissolved inorganic susbtances". Hydrobiologia, v. 101, p. 13.

25. Canada-U.S., 1983, Memorandum of Intent On Transboundary Air Pollution. Working Group I on Impact Assessment, Final Report and Appendices, Burlington, Ontario.

26. Canadian Wetland Classification System, 1987. National Wetlands Working Group, Canada Committee On Ecological Land Classification, Provisional Edition, Ecological Land Classification Series No. 21, Environment Canada.

27. Casagrande, D.J., Idowu, G., Friedman, A., Rickert, P., Siefert, K., and Schlenz, D., 1979, "H_2S incorporation in coal precursors: Origins of organic sulphur in coal". Nature, v. 282, p. 599.

28. Christman, R.F. and Gjessing, E.T., 1983, Aquatic and Terrestrial Humic Materials, Ann Arbour, Mich., p. 240.

29. Clark, G.L, and Hawley, G.G., 1966, Encyclopedia of Chemistry, second ed., Reinhold, New York, p. 450.

30. Clymo, R.S., 1987, "Interactions of Sphagnum with water and air". In: The Effects of Air Pollutants on Forests, Wetlands and Agriculture, T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds), Springer-Verlag, New York.

31. Cylmo, R.K. and Hayward, P.M., 1982, "The ecology of Sphagnum". In Bryophyte Ecology, A.J.E. Smith (ed), Chapman and Hall, London, p. 229-289.

32. Cowell, D.W., 1980, Project Proposal for Initial Wetlands LRTAP Research. Lands Directorate, Environment Canada, Burlington Ontario.

33. Damman, A.W.H., 1978, "Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs". Oikos, v. 30, p. 480-495.

34. Eilers, J.M., Brakke D.F. and Landers, D.H., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in the upper Midwest, United States". Environmental Science and Technology, v.22, p. 164-171.

35. Eilers, J.M., Landers, D.H. and Brakke, d.F., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in the southeastern United States". Environmental Science and Technology, v.22, p. 172-177.

36. Engstrom, D.R., 1987, "Influence of vegetation and hydrology on the humus budgets of Labrador lakes". Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, v. 44, p. 1306-1314.

37. Fergusson, J.E., 1982, "Inorganic chemistry and the earth", Pergamon Press, Oxford, p. 53.

38. Ferguson, P., Lee, J.A. and Bell, J.N.B., 1978, "Effects of sulphur pollutants on the growth of Sphagnum species". Environmental Pollution, v. 16, p. 151-162.

39. Glooschenko, V. and Stevens, W., 1986, "Sources of acidity in wetlands near Sudbury, Ontario". Science of the Total Environment, v. 54, p. 53-59.

40. Gorham, E., 1953, "Chemical studies on the soils and vegetation of waterlogged habitats in the English lake district", Journal of Ecology, v. 41, p. 345-360.

41. Gorham, E., 1984, "The ecology and biochemistry of Sphagnum bogs in central and eastern North America". Atlantic and White Cedar Wetlands Symposium, Woods Hole, Mass., p. 3-15.

42. Gorham, E. Adn Detenbeck, N.E., 1986, "Sulphate in bog waters: A comparison of ion chromatography with Mackereth's cation-exchange technique and a revision of earlier views on the cause of bog acidity". Journal of Ecology, v. 74, p. 899-903.

43. Gorham, E., Bayley, S.E. and Schindler, D.W., 1984, "Ecological effects of acid deposition upon peatlands: A neglected field of acid rain research." Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. v. 41, p. 1256-1268.

44. Gorham, E., Eisenreich, S.J., Ford, J. and Santelmann, M.V., 1985, "The chemistry of bog waters". In Chemical Processes in Lakes, W. Stumm (ed.), Wiley, N.Y., p. 339-363.

45. Gorham, E., Underwood, J.K., Martin, F.B. and Ogden, J.G., 1986, "Natural and anthropogenic causes

of acidification in Nova Scotia." Nature, v. 234, p. 451-453.

46. Gorham, E., Janssens, J.A., Wheeler, G.A. and Glaser, P.H., 1987, "The natural and anthropogenic acidification of peatlands". In: Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems, T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds). Springer-Verlaag, Berlin, p. 493-511.

47. Gorham, E., 1988, Personal Communication, Dept of Ecology and Behavioural Biology, University of Minnesota.

48. Helmer, E.H., 1987, "Aluminum speciation in bog waters and aluminum-organic matter conditional stability constants". MSc. thesis, University of Minnesota, p. 197.

49. Hemond, H.F., 1980, "Biochemistry of Thoreau's Bog, Concord Massachusetts". Ecology Monographs, v. 50, n.4, p. 507-526.

50. Kilham, P., 1982, "Biochemistry of bog ecosystems and chemical ecology of Sphagnum", Michigan Botanist, v. 21, p. 159-168.

51. Howell, G., 1988, "Major ion dynamics of surface waters of varying hydrologic order", Water Quality Branch, Atlantic Region, Moncton N.B., Inland Waters/Lands, Environment Canada, Final Report.

52. Johannessen, M., 1980, "Aluminum: A buffer in acidic waters". In: Ecological Impact of Acid Precipitation, D. Drablos and A. Tollan (eds), SNSF Project, Oslo, Norway, p. 222-223.

53. Kerekes, J., Beauchamp, S., Jordan, R. and Pollock, T., 1986, "Sources of sulphate and acidity in wetlands and lakes in Nova Scotia". Water, Air and Soil Pollution , v. 31, p. 207-214.

54. Kerekes, J., Beauchamp, S., Tordon, R., Tremblay, C. and Pollock, T., 1986, "Organic versus anthropogenic acidity in tributaries of the Kejimkujik watersheds in western Nova Scotia". Water, Air and Soil Pollution, v. 31, p. 165-173.

55. Kramer, J.R. and Davies S.S., 1988, "Estimation of non-carbonato protolytes for selected lakes in the eastern lake survey". Environmental Science and Technology, v. 22, p. 182-185.

56. Krug, E.C. and Frink, C.R., 1983, "Acid rain on acid soil: A new perspective". Science. v. 24, p. 520.

57. LaZerte, B.D., 1989, Personal Communication, Ontario Ministry of the Environment, Dorset, Ontario.

58. LaZerte, B.D. and Dillon, P.J., 1985, "Chemical Transformations V. Chemical transformations of stream and soil water flowing through Sphagnum conifer swamps of central Ontario". International Symposium on Acidic Precipitation, Muskoka, Ontario, p. 207.

59. Lee, J.A., Press, M.C., Woodin, S. and Ferguson, P., 1987, "Responses to acidic deposition in ombrotrophic mires in the U.K.". In: Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds.), Springer-Verlag, p. 549-560.

60. Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton J.S. and Johnson, N.M., 1977, Biochemistry of a Forested Ecosystem, Springer-Verlag, New York, p. 146.

61. Li, L.K., 1985, Acid precipitation sensitivity of Quebec. Land Classification Series No. 20, Part B, p. 79-87, Lands Directorate, Environment Canada, Ottawa, Ontario.

62. McKnight, D., Thurman, E.M., Wershaw, R.L., and Hemond, H., 1985, "Biochemistry of aquatic humic substances in Thoreau's bog, Concord, Mass.", Ecology, v. 66, p. 1339-1352.

63. National Research Council of Canada, 1981, "Acidification in the Canadian aquatic environment", NRCC No. 18475, p. 369.

64. Oliver, B.G., Thurmann, E.M. and Malcolm, R.L., 1983, "The contribution of humic substances to the acidity of coloured natural waters". Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 47, p. 2031-2035.

65. Pakarinen, P., 1981, "Anaerobic peat as a nutrient sink in raised bogs". Suo, v. 32, p. 15-29.

66. Pakarinen, P. and Gorham, E., 1983, "Mineral element composition of Sphagnum fuscum peats collected from Minnesota, Manitoba and Ontario." Proceedings of the International Symposium on Peat Utilization, Bemidji, Minn., p. 417-429.

67. Percy, K., 1983, "Heavy metal and sulphur concentrations in Sphagnum magellanicum in the maritime provinces, Canada". Water, Air and Soil Pollution, v. 19, p. 341-349.

68. Ragalla, J.A., Brezonik, P.L. and Glass, G.E., 1986, "Empirical models for lake acidification in the upper Great Lakes region", Water, Air and Soil Pollution, v. 31, p. 95-100.

69. Rippon, J.E., Sheffington, R.A., Wood M.J., Brown K.A. and Brown D.J.A., 1980, "Hydrogen, sulphur and nitrogen budgets in soils and catchments". Ecological Impact of Acid Precipitation, D. Drablos and A. Tollen (eds.) SNSF Project, Oslo, Norway, p. 276-277.

70. Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Schindler, D.W. and Turner, M.A., 1989, "Comparison of the acidification efficiency of nitric and sulphuric acids by two whole-lake addition experiments". Manuscript submitted to Limnology and Oceanography.

71. Shotyk, W., 1986, " An overview of the inorganic chemistry of peats". Advances in Peatlands Engineerings, National Research Council Canada, Ottawa, p. 54-63.

72. Shotyk, W., 1986a, "An overview of the geochemistry of peatland waters". Advances in Peatland Engineering, National Research Council Canada, Ottawa, p. 159-171.

73. Shotyk, W., 1988, "Review of the inorganic chemistry of peats and peatland waters", Earth Sciences Review, v. 25, p. 95-176.

74. Sjors, H., 1950, "On the relation between vegetation and electolytes in north Swedish mire waters", Oikos, v. 2, p. 241-258.

75. Stevenson, F.J., 1982, Humus chemistry, genesis, composition, reactions, Wiley, New York, p. 443.

76. Stumm, W., Morgan, J.J. and Schnoor, J.L., 1983, "Sauer regen, £ine folge der storung hydrochemischer kreislaufe." Naturwissenschaften., v. 70, p. 216-223.

77. Tallis, J.H., 1964, "Studies on southern Pennine peats III. The behaviour of Sphagnum". Journal of Ecology, v. 52, p.345-352.

78. Tallis, 1973, "Studies on southern Pennine peats. V. Direct observation of peat erosion and peat hydrology at Feathermore moss, Derbyshire". Journal of Ecology, v. 63, p. 1-22.

79. Tate C.M. and Meyer, J.L., 1983 "The influence of hydrologic conditions and successional state on dissolved organic carbon export from forested watersheds." Ecology, v. 64, p. 25-32.

80. Underwood, J.K., Ogden III, J.G., Kerekes, J.J., and Vaughan H.H., 1987, "Acidification of Nova Scotia lakes". Water, Air and Soil Pollution, v.32, p.77-88.

81. Urban, N.R. and Bayley S.E., 1986, "The acid-base balance of peatlands: a short term perspective". Water, Air and Soil Pollution, v. 30, p. 791-800.

82. Urban, N.R., Eisenrich, S.J. and Gorham, E., 1987, "Proton cycling in bogs: geographic variation in northeastern North America". In: Effects on Air Pollutants on Forests Wetlands and Agriculture. T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds.) Springer-Verlag, N.Y.

83. Urban, N.R., Bayley, S.E. and Eisenreich, S.J., 1989a, "Export of dissolved organic carbon and acidity from peatlands". Manuscript accepted for publication in Water Resources Research.

84. Urban, N.R., Eisenreich, S.J. and Grigal, D.F., 1989b, "Sulphur cycling in a forested Sphagnum bog in northern Minnesota." Biogeochemistry, v. 7, p. 81-109.

85. Vitt, D.H. and Bayley, S.E., 1984, "The vegetation and water chemistry of four oligotrophic basin mires in northwestern Ontario", Canadian Journal of Botany, v. 62, p. 1485-1500.

86. Weider, R.K., 1985, "Peat and water chemistry at Big Run Bog: A peatland in the Appalachian mountains of West Virginia". Biogeochemistry, v. 1, p. 277-302.

87. Weider, R.K., and Lang G.E., 1982, "Modification of the acid mine drainage in a freshwater wetland". Proceeding of the Symposium on Wetlands of the Unglaciated Appalachian Region. West Virginia University, Morgantown, West Virginia, p. 43-53.

88. Weider, R.K., and Lang, G.E., 1983, "Net primary production of the dominant abryophytes in a Sphagnum-dominated wetland in West Virginia". The Bryologist, v. 86, p. 278-284.

89. Weider, R.K. and Lang G.E., 1986, "Fe, Al, Mn and S chemistry of Sphagnum peat in four peatlands with different metal and sulphur input". Water, Air and Soil Pollution, v. 29, p. 309-320.

90. Weider, R.K., Lang G.E. and Granus, V.A., 1985, "An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulphur fractions in freshwater wetland peat. Limnology and Oceanography, v. 305, p. 1109-1115.

91. Wood, J.A., 1989, "Chemical characterization of several wetlands in Kejimkujik Park Nova Scotia". Proceedings of the Symposium on Acidification of Organic Waters in Kejimkujik National Park, Nova Scotia. Oct 25-27, Wolfville, Nova Scotia. Water Air and Soil Pollution.

92. Woodin, S., Press, M.C. and Lee, J.A., 1985, "Nitrate reductase activity in Sphagnum Fuscum in relation to wet disposition of nitrate from the atmosphere". New Phytology, v. 99, p. 381.

DEVELOPPEMENT DURABLE

SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Environment CANADA Environnement

Document de discussion (Canada. Développement durable)

HD 107 D5714
OOFF

3002549J

BILANS D'ACIDITÉ DES TOURBIÈRES ET EFFETS DES RETOMBÉES ACIDES

DOCUMENT DE DISCUSSION N° 5

RECHERCHE SUR LES PRÉCIPITATIONS ACIDES

Environnement Canada Environment Canada

Canada

BILANS D'ACIDITÉ DES TOURBIÈRES ET EFFETS DES RETOMBÉES ACIDES

John A. Wood
Transport à distance des polluants atmosphériques

Division de la recherche sur les applications écologiques
Développement durable
Environnement Canada

Document de discussion
N° 5

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada
N° de cat. CW 69-8/5F
ISBN 0-662-95670-2

PRÉFACE

Le présent rapport, préparé par la Division de la recherche sur les applications écologiques de la Direction du développement durable du Service des politiques du ministère dans le cadre du Programme sur le transport à distance des polluants atmosphériques (TADPA), résume l'état actuel des connaissances scientifiques concernant l'écologie chimique des tourbières ainsi que les interactions chimiques entre les tourbières et le dépôt acide. Portant principalement sur les facteurs du bilan de l'acidité, le rapport renferme aussi des recommandations et des orientations pour la recherche à venir sur les tourbières dans le cadre du TADPA.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie de leurs observations et de leurs conseils concernant le manuscrit MM. E. Wiken, H. Hirvonen et R. Hélie de la Division de la recherche sur les applications écologiques de la Direction du développement durable d'Environnement Canada, S. Bayley (Ph. D.) de l'Institut des eaux douces de l'Université du Manitoba et E. Gorham (Ph. D.) du Department of Ecology and Behavioural Biology de l'Université du Minnesota.

RÉSUMÉ

Le présent rapport revoit les facteurs de l'acidité des tourbières ainsi que les effets potentiels du dépôt acide sur le bilan de ces milieux humides. L'acidité des tourbières a plusieurs origines, les principales étant: les acides organiques produits sur place par la décomposition de la matière organique ainsi que les acides minéraux dus aux polluants atmosphériques d'origine anthropique. Sauf dans le cas des tourbières gravement polluées, les acides organiques sont, de loin, les principaux agents de l'acidité totale, les acides minéraux d'origine atmosphérique contribuant peu à cette dernière. Les propriétés et la composition du carbone organique en dissolution dans l'eau des tourbières sont décrites en détail ainsi que leurs effets sur l'acidité des eaux réceptrices.

Parmi les autres facteurs importants du bilan de l'acidité des tourbières, mentionnons l'absorption de cations qui, par libération d'ions hydrogène, produit de l'acidité ou, encore, l'absorption d'anions qui sont une source d'alcalinité. Les facteurs de moindre importance incluent l'altération des minéraux contenus dans la tourbe.

Le bilan de l'acidité de plusieurs tourbières est décrit dans le détail. Sous bien des aspects, chacun est un cas d'espèce. Toutefois, certaines caractéristiques sont communes, entre autres, une forte production d'acides organiques par rapport aux acides minéraux et la l'absorption de grandes quantités de cations et d'anions.

La dynamique de l'azote et du soufre est traitée dans le détail. Sur le terrain, l'azote est assimilé rapidement et semble stocké de façon permanente par les plantes. Le soufre est assimilé plus lentement par les plantes et la tourbe et il peut être réoxydé par la suite, puis libéré au cours de la période automnale des pluies, ce qui entraîne en de nombreux endroits une pointe d'acidité dans beaucoup d'eaux réceptrices. Dans les tourbières, le soufre est stocké principalement sous forme organique; le reste, sous forme inorganique.

La saturation en bases est un facteur important de la résistance des tourbières a l'acidification provoquée à long terme par le dépôt d'acides minéraux. Les tourbières pauvres en bases sont plus susceptibles de s'acidifier rapidement que les tourbières riches. Le degré d'appauvrissement en cations alcalins donne une indication de la gravité des répercussions du dépôt acide sur la tourbière et sur leur évolution probable à long terme. Les cations métalliques ont aussi tendance à s'accumuler dans les tourbières, dont l'affinité pour le fer et l'aluminium est particulièrement prononcée. On traite brièvement de la mobilité du fer, de l'aluminium, du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium.

À l'avenir, la recherche devrait s'orienter vers la modélisation. La dernière partie du rapport comporte plusieurs recommandations en ce sens.

SUMMARY

This report reviews the factors contributing to the acidity of peatlands and the potential effects of acid deposition on the budget of these wetlands. The acidity in peatlands originates from several sources. Major contributing factors include, internally generated organic acids from decay of organic matter, as well as mineral acids from airborne anthropogenic pollutants. With the exception of severely polluted peatlands, organic acids are, by far, the greatest contributor to the total acidity of peatlands. The contribution of mineral acids from airborne sources is comparatively small. The properties, and compositions of dissolved organic carbon released from peatland waters are described in detail, as well as its effect on the acidity of receiving waters.

Other major factors contributing to the acidity budget of peatlands are the uptake of cations, which generates acidity by the release of hydrogen ions, as well as the uptake of anions, which act as sources of alkalinity. Minor factors include weathering of minerals within the peat.

Case studies of the acidity budgets of several peatlands are described in detail. In many respects, the acidity budget of each wetland is quite different. However, certain features are common including high outputs of organic acids relative to mineral acids and high uptake of cations and anions.

The dynamic behaviour of nitrogen and sulphur are discussed in detail. In field studies, nitrogen uptake is rapid and appears to be permanently stored by plants. Sulphur uptake by plants, as well as peat, is slower and may later be reoxidized and released during periods of rainfall in the autumn. This release generates an acid pulse in receiving waters, which has been observed in many locations. Sulphur in peatlands is stored primarily in organic form with a small proportion occurring as inorganic sulphur.

Base saturation is an important factor in determining the ability of peatlands to resist long-term acidification from mineral acid deposition. Base-poor peatlands are more susceptible to rapid acidification than are base-rich peatlands. The rate of depletion of base cations from the peatland gives an indication of the severity of the effect of acid deposition on the peatland and its long-term prognosis. Peatlands also tend to store metallic cations and have a particularly high affinity for iron and aluminum. The mobility of iron, aluminum, sodium, potassium, calcium and magnesium is discussed briefly.

Future research efforts should focus on modelling. Several recommendations concerning modelling efforts are discussed in the last section.

TABLE DES MATIÈRES

Page

PRÉFACE i
RÉSUMÉ ii
TABLE DES MATIÈRES v
LISTE DES TABLEAUX vii
LISTE DES FIGURES viii

1. INTRODUCTION 1

2. HISTORIQUE 1

3. TOURBIÈRES - DÉFINITION 1

4. POUVOIR TAMPON DES TOURBIÈRES 2

5. IMPORTANCE RELATIVE DE L'ACIDITÉ MINÉRALE ET DE L'ACIDITÉ ORGANIQUE 2

6. BILAN DE L'ACIDITÉ DES TOURBIÈRES
   6.1 Études de cas 4
   6.2 Acides organiques 4
   6.3 Acides minéraux: apports et sources 6
   6.4 Facteur de disparition des acides minéraux 8

7. DYNAMIQUE DE L'AZOTE ET DU SOUFRE
   7.1 Acidification et alcalinisation 9
   7.2 Absorption de l'azote 9
   7.3 Absorption du soufre 10
   7.4 Oxydoréduction du soufre 13
   7.5 Effets de l'évacuation du soufre sur les autres ions 14
   7.6 Composés soufrés présents dans les tourbières 15

8. EFFETS DU DÉPÔT ACIDE SUR LES TOURBIÈRES VULNÉRABLES
   8.1 Modifications de la flore 16
   8.2 Changements chimiques dans les tourbières de transition 18

9. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS
   9.1 Composition chimique 20
   9.2 Teneur en anions organiques 22

10. MOBILITÉ DES CATIONS MÉTALLIQUES DANS LES TOURBIÈRES 22

11. VARIATIONS DANS LA RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DES ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES EN AMÉRIQUE DU NORD 26

TABLE DES MATIÈRES
(suite)

Page

12. CYCLES SAISONNIERS DES ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES DANS LES EAUX RÉCEPTRICES 27

13. CONCLUSIONS 27

14. RECOMMANDATIONS 28

15. BIBLIOGRAPHIE 29

LISTE DES TABLEAUX

Titre — Page

1. Processus influant sur le bilan de l'ion hydrogène dans les tourbières 3

2. Bilan annuel de l'acidité des tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau 5

3. Concentration moyenne de nitrates et de sulfates dans les eaux de surface des bogs, depuis Terre-Neuve jusqu'au Manitoba, ainsi que dans les précipitations atmosphériques aux stations proches 11

LISTE DES FIGURES

Titre — Page

1. Domaines de stabilité des principales espèces soufrées présentes dans les tourbières, en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH 17

2. Modélisation des effets des précipitations acides sur un fen pauvre, vulnérable à l'acidification 17

3. Distribution de fréquence des types de tourbières dans le nord du Minnesota 19

4. Relation entre le pH, l'alcalinité et la teneur en calcium des eaux de surface de petites tourbières du nord-ouest du Minnesota 19

5. Variabilité saisonnière de la teneur en carbone organique dissous, en sulfates et du pH dans le ruisseau Moose Pit en Nouvelle-Écosse 24

6. Variabilité saisonnière de la teneur en carbone organique dissous, en sulfates et du pH dans la rivière Mersey en Nouvelle-Écosse 25

1. INTRODUCTION

Le présent rapport résume les publications décrivant la recherche récente effectuée sur la chimie des tourbières et les interactions de ces dernières avec le dépôt acide. Ce sont les interactions chimiques à l'intérieur du sol qui retiennent surtout l'attention, car elles déterminent la rétention ou la libération de l'acidité minérale par la tourbière. Parmi les autres sujets traités, citons les rôles relatifs des acides organiques et des acides minéraux dans le bilan de l'acidité, la dynamique de l'azote et du soufre et la mobilité des autres ions dans les tourbières.

2. HISTORIQUE

L'écologie chimique des tourbières a été un domaine de recherche bien négligé. En raison de leur pouvoir incertain à l'égard des précipitations acides, les tourbières échappent encore aux diverses évaluations de la vulnérabilité à l'égard du transport à distance des polluants atmosphériques (TADPA) (Canada-US, 1983; Li, 1985; Cowell, 1980). Ces évaluations permettent de déterminer quelles sont les ressources menaçées par les précipitations acides. En outre, elles sont utiles à l'élaboration de programmes de contrôle et lutte à l'échelle des écosystèmes. Voilà pourquoi l'omission des tourbières est des plus préoccupantes. La nécessité d'étudier les effets des précipitations acides sur les tourbières ainsi que les interactions chimiques qui s'y produisent a été constatée en 1980, dans le programme fédéral TADPA (Cowell, 1980). Un certain nombre d'études à long terme ont été proposées pour déterminer les modifications que pouvaient provoquer les précipitations acides dans les tourbières. Certaines de ces études sont en cours (Bayley et coll. 1987; Gorham, 1984; Wood, 1988, Kerekes et coll., 1986).

3. TOURBIÈRES - DÉFINITION

Un milieu humide est un milieu saturé d'eau suffisamment longtemps pour favoriser la croissance d'une végétation hydrophile, où le drainage se fait mal et où l'activité biologique est adaptée à ce milieu (Canadian Wetlands System, 1987). Les terres humides se divisent en deux catégories : (1) les terres humides minérales, qui ne produisent à peu près pas de tourbe et (2) les tourbières, où la tourbe s'est accumulée sur une hauteur de plus de 40 cm (Canadian Wetlands Classification System, 1987). Cinq classes de milieux humides sont définies dans le Système canadien de classification des terres humides : le marais, le marécage, la terre légèrement submergée et deux types de tourbières, le bog et le fen.

Le bog ne tire ses éléments nutritifs que des précipitations. Les conditions y sont généralement acides, la teneur en éléments nutritifs est faible, et la surface de saturation se situe au niveau du sol ou presque. Sa surface peut être surélevée ou au niveau du sol environnant; de plus, le bog renferme de la tourbe décomposée légèrement ou moyennement. La végétation est principalement constituée de sphaignes et d'éricacées. En revanche, le fen reçoit davantage d'éléments nutritifs des eaux de ruissellement ou des eaux souterraines.

Il est moins acide que le bog et sa végétation consiste principalement en laîches, en graminées, en roseaux et en mousses brunes en plus de quelques arbustes. Le fen typique renferme de la tourbe de laîches, de mousses brunes ou des deux bien décomposées; enfin, la surface de saturation est située normalement à peu près à la surface du sol.

4. POUVOIR TAMPON DES TOURBIÈRES

La vulnérabilité d'une tourbière aux précipitations acides peut se définir comme l'abaissement du pH provoqué par l'addition d'acides minéraux (Anderson, 1986). L'acidité d'origine minérale correspond par définition à l'alcalinité mesurée par le titrage de Gran, ou à la différence entre les quantités d'anions et de cations retenus (Urban et Bayley, 1986). Les principaux acides minéraux d'origine anthropique sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (HNO_3). Les tourbières produisent aussi de grandes quantités d'acides organiques qui modifient fortement la chimie des eaux réceptrices. Les protons (ions hydrogène) peuvent donc être combinés à des anions minéraux ou organiques et l'acidité est nettement de type minéral lorsque leur concentration dans l'eau est supérieure à la concentration des anions organiques (Urban et coll., 1987).

Le pouvoir tampon d'une tourbière est la quantité d'acide ou de base nécessaire pour faire changer le pH d'une unité (Anderson, 1986). Le pH d'un milieu et son pouvoir tampon sont donc corrélés négativement. Un faible pouvoir tampon signifie une grande vulnérabilité à l'acidification, alors qu'un pouvoir tampon élevé est signe d'une faible vulnérabilité à l'acidification.

5. IMPORTANCE RELATIVE DE L'ACIDITÉ MINÉRALE ET DE L'ACIDITÉ ORGANIQUE

Plusieurs facteurs biogéochimiques complexes déterminent le bilan de l'acidité des tourbières, entre autres : l'absorption des éléments nutritifs par les plantes, la décomposition de la végétation, les réactions d'oxydoréduction, les échanges cationiques et anioniques avec la tourbe, l'altération des rochers et des sols et les apports alcalins (Gorham et coll., 1987). Ces facteurs sont décrits au tableau 1, exemples à l'appui.

L'acidité de l'eau des tourbières a trois causes principales : (1) la production d'acides organiques (p. ex., fulviques et humiques) par la décomposition qui a lieu au sein de la tourbière; (2) les acides minéraux (p. ex., les acides sulfurique et nitrique) dû au dépôt atmosphérique de sulfates et de nitrates d'origine anthropique ou naturelle ou, encore, ceux qui proviennent de (p. ex., l'acide carbonique) la décomposition de la matière organique; (3) l'absorption biologique de cations et les échanges cationique du sol. Gorham et coll. (1985) ont signalé la longue controverse de l'attribution, des ions hydrogène libres présents dans l'eau des bogs aux acides organiques, à l'acide sulfurique ou à l'échange cationique entre les cations métalliques présents dans les précipitations et les ions hydrogène adsorbés sur les acides polygalacturoniques qui constituent la paroi cellulaire de la tourbe et des sphaignes. Des études récentes réalisées en Amérique du Nord, en Angleterre et en Irlande montrent généralement que des acides organiques (en particulier les acides humiques et fulviques) sont la cause principale de l'acidité de la plupart des tourbières, ayant donc un effet majeur sur leur bilan de l'acidité (Gorham et coll., 1985). Par contre, il est clair que l'acidification actuelle des eaux de surface n'est pas causée par des acides organiques (Brakke et coll, 1988; Eilers et coll., 1988 a et b). Les acides minéraux semblent n'avoir un rôle dominant que dans des tourbières gravement polluées d'Angleterre et, en Amérique du Nord, dans le voisinage de sources ponctuelles comme celles de Sudbury, en Ontario, où le dépôt atmosphérique de sulfates est extrêmement élevé (LaZerte, 1984; Glooschenko et Stevens, 1986; Gorham et coll., 1985; Gorham et Detenbeck, 1986).

On estime que, dans le nord-est de l'Amérique du Nord, l'eau de 20 à 40%

Tableau 1

Processus influant sur le bilan des ions hydrogène (H^+) des tourbières

		Acidité produite par mole de réactif $\Delta Acidité = - \Delta Alc.\ eq.\ mol^{-1}$
Réactions d'oxydoréduction :		
1. Oxydation de H_2S	$\underline{H_2S} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	+2
2. Réduction de SO_4^{2-}	$\underline{SO_4^{2-}} + 2CH_2O + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S + H_2O$	-2
3. Nitrification	$\underline{NH_4^+} + 2O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$	+2
4. Dénitrification	$5CH_2O + \underline{4NO_3^-} + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	-1
5. Oxydation de la pyrite	$\underline{FeS_2}(a) + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	+4
Échange ionique :		
1. Échange cationique	$NaR + \underline{H^+} \rightleftharpoons HR + Na^+$	-1
2. Échange anionique	$2ROH + \underline{SO_4^{2-}} \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2OH^-$	-2

Altération :

1. $Al_2O_3.3H_2O + 6H^+ \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 6H_2O$ -6

2. $CaCO_3(a) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$ -2

3. $KAlSi_3O_8(a) + H^+ + 9/2H_2O \rightleftharpoons K^+ + 2H_4SiO_4 + 1/2Al_2Si_2O_5(OH)_4$ -1

4. $CaAl_2Si_2O_8(a) + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2O + Al_2Si_2O_5(OH)_4(a)$ -2

Synthèse et décomposition de la biomasse et de l'humus :

1. Fixation de N_2 ... $+ b/2N_2(g) + ... \rightarrow (...N_b...)_{biomasse}$ -b

2. Assimilation de NH_4^+ ($\rightarrow$), minéralisation anaérobie ($\leftarrow$)

$aCO_2(g) + bNH_4^+ + ... \rightleftharpoons (C_a ...N_b...)_{biomasse} + aO_2$ +b

3. Photosynthèse et assimilation de NO_3^- ($\rightarrow$); respiration aérobie ($\leftarrow$)

$aCO_2(g) + bNO_3^- + cHPO_4^{2-} + dSO_4^{2-} + ... + gCa^{2+} + hMg^{2+} + iK^+ + fNa^+ + xH_2O + (b + 2c + 2d - 2g - 2h - 2g - 2h - i - f)H^+ \rightleftharpoons (C_aN_bP_cS_d...Ca_gMg_hK_iNa_fH_2O_m)_{biomasse} + (a + 2b)O_2(g)$

-b - 2c - 2d + (2g - 2h - i - f)

D'après Stumm et coll. (1983)

des lacs est brune du fait des acides fulviques et humiques, qui proviennent en grande partie de terres humides. Les modèles de l'acidification s'appliquent mal à ces lacs colorés (Rogalla et coll., 1986). En Nouvelle-Écosse et au Labrador, les tourbières sont en grande partie à l'origine de la concentration élevée de carbone organique en dissolution dans l'eau de drainage et de l'indice élevé de couleur cette dernière. (Engstrom, 1987; Gorham et coll., 1986). Le carbone organique dissous joue un rôle important dans le bilan de l'acidité des eaux réceptrices, car il peut acidifier ou tamponner l'eau des terres humides, neutraliser la toxicité des métaux (de l'aluminium en particulier), altérer le cycle des métaux et réduire la productivité primaire de l'eau en atténuant la lumière ou en diminuant la disponibilité du phosphore et du fer (Krug et Frink, 1983; Gorham et coll., 1986; Kramer et Davis, 1988). La production de carbone organique dissous provenant de divers types de terres humides, ainsi que la variabilité de la production d'un seul type de terre humide inconnues (Urban et coll., 1989 a).

6. BILAN DE L'ACIDITÉ DES TOURBIÈRES

6.1 Études de cas

Jusqu'ici, seules trois études de cas ont porté sur les processus d'acidification et de neutralisation de l'acidité dans les bogs et les fens de l'Amérique du Nord. (Hemond, 1980; Urban et coll., 1986; Urban et Bayley, 1987). Urban et Bayley (1986) ont comparé les bilans de l'acidité de ces tourbières : la première, située dans le nord du Minnesota bog de Marcell); la deuxième, un fen pauvre de l'ouest de l'Ontario près de Kenora (région des lacs expérimentaux, RLE) recevant tous deux un dépôt relativement faible de sulfates); la troisième située dans le Massachusetts (bog de Thoreau) et recevant un dépôt élevé de sulfates).

La tourbière de la RLE comprend un centre oligotrophe bordé par une zone minéralotrophe recevant de l'eau de ruissellement le long d'un de ses côtés. Elle a été artificiellement acidifiée par irrigation, dans le cadre de recherches expérimentales sur les effets de l'acidification sur le bilan ionique des tourbières. Le dépôt atmosphérique de sulfates dans les environs de Marcell, de la RLE et de Thoreau étaient respectivement de 18, de 9,5 et de 87 $meq.m^{-2}.an^{-1}$ (Urban et coll., 1987; Hemond, 1980).

Certains constituants du bilan de l'acidité de chacun de ces milieux humides paraissent au tableau 2 /: (1) les apports atmosphériques, du ruissellement et internes, (2) les pertes par écoulement et (3) la modification du stock par les apports ou les pertes de cations et d'anions. Les résultats sont exprimés en milliéquivalents par unité de surface (m^2) et par année. Les caractéristiques dominantes du bilan de l'acidité de ces tourbières sont : la production et l'exportation importantes d'acides organiques, rétention cationique nette et rétention anionique élevées.

6.2 Acides organiques

Contrairement à ce qui se passe dans les autres écosystèmes terrestres, les acides organiques ne précipitent pas dans les horizons profonds du sol minéral des tourbières, mais demeurent plutôt solubles et peuvent donc être exportés. L'acidité organique est la quantité d'ions hydrogène en excédent sur celle des anions inorganiques (Urban et Bayley, 1986). C'est l'équivalent de l'acidité titrable jusqu'à pH 7) dans l'émissaire. Tous les acides organiques produits sont exportés sauf ceux qui sont neutralisés par les bases produites sur place ou exogènes. Dans la tourbière de Thoreau, les acides organiques produits ne sont nullement neutralisés, tandis qu'ils le sont à peu

Tableau 2

Bilan annuel de l'acidité des tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau

	Marcell 1971-1984	RLA 1984	Thoreau 1976
Acides organiques :			
Produits	263	255	195
Neutralisés	121	89	0
Exportés	142	166	195
Acides minéraux :			
Apports et sources :			
Absorption de cations : NH_4	20	16	5
Ca, Mg, Na, K	55	70	11
Ruissellement des hautes terres	-44	-3	0
Dépôt atm.	-2	-7	104
Épandages acides	0	43	0
Total	29	119	120
Pertes :			
Absorption d'anions : NO_3^-	16	46	24
SO_4^{2-}	24	64	95
Altération	<76	?	0
Total	116	110	119
Exportation d'acides minéraux	-87	9	1

(Toutes les valeurs sont exprimées en $meq.m^{-2}.an^{-1}$)

(D'après Urban et Bayley, 1986)

près à moitié dans la tourbière de Marcell et au tiers dans celle de la RLE (Urban et coll., 1987).

D'après les études d'un grand nombre de bogs de l'est de l'Amérique du Nord où le dépôt de sulfates est variable, la production d'acides organiques n'est pas modifiée par le dépôt d'acides minéraux, du moins à l'intensité observée en Amérique du Nord. (Urban et coll., 1987; Gorham et coll., 1986).

Dans chacune des trois tourbières (tableau 2), les acides organiques constituent le gros de l'exportation d'acidité et, dans un cas (Marcell), sa totalité. La production d'acides organiques était la plus élevée à la tourbière de Marcell, mais les quantités neutralisées y étaient les plus importantes de sorte que l'exportation était moindre qu'aux deux autres tourbières. L'exportation d'acides organiques aux tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau était respectivement de 142, de 166 et de 195 $meq.m^{-2}.an^{-1}$.

Les mesures du carbone organique en dissolution sont rares. McKnight et coll., signalent 8,6 $g.m^{-2}.an^{-1}$ dans la tourbière Thoreau, ce qui est élevé relativement aux sols minéraux. On estime que l'exportation moyenne de carbone dans l'est des É.-U. se situe entre 0,43 et 2,5 $g.m^{-2}.an^{-1}$ (Tate et Mayer, 1983). Par contraste, on estime que l'exportation de carbone des bogs du nord-est de l'Amérique du Nord varie de 5 à 20 $g.m^{-2}.an^{-1}$ (Urban et coll., 1987). La quantité de carbone organique en dissolution est élevée dans beaucoup de sols minéraux, mais l'exportation en est faible en raison de la précipitation de la matière organique dans l'horizon B, puis de son oxydation.

À Marcell et dans la RLE, les exportations de carbone organique dissous étaient semblables, mais approximativement 3 fois plus élevées qu'à Thoreau; la moyenne pour 1981-1985 était de 21,2 ± 6,9 et de 25,0 - 11,9 $g.m^{-2}.an^{-1}$, respectivement (Urban et coll., 1989 b). Aux trois endroits, la teneur en anions carboxylate du carbone organique dissous variait entre 7 et 24 µeq. (mg de COD)$^{-1}$. Il n'y avait pas de variation saisonnière ou due à l'emplacement. Le résultat est une exportation nette d'acides organiques de 163 et de 166 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, respectivement. Dans la tourbière de Thoreau, l'exportation était similaire, à 195 $meq.m^{2}.an^{-1}$. En comparaison, l'apport de carbone organique dissous provenant des hautes terres; était de 3,4 $g.m^{-2}.an^{1}$ à Marcell et de 15,0 $g.m^{-2}.an^{1}$ dans la RLE. Cela implique que 60 à 80 % du carbone exporté de l'intérieur des tourbières (Urban et coll., 1989b).

Dans un fen situé près du site principal de recherche à Marcell (qui est un bog), l'exportation d'acides organiques était près du double de celle de cette dernière soit 550 $meq.m^{-2}.an^{-1}$ (Urban et al., 1989). Ceci est apparemment relié au ruissellement, qui est le double de celui qui traverse le bog. Par contre, l'apport plus grand de bases des hautes terres environnantes a réduit l'exportation du fen à 183 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, ce qui est similaire à l'exportation du bog.

6.3 Acides minéraux - Apports et sources

L'exportation d'acides minéraux (apports et sources moins les pertes) aux tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau était respectivement de -87, de +9 et de +1 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, ce qui est très peu en comparaison de l'exportation d'acides organiques. La valeur négative attribuée à Marcell signifie que celle-ci dissipe les acides minéraux plutôt que de les exporter. D'après ces résultats, le dépôt acide semble en grande partie neutralisé, à court terme du moins.

Une source dominante d'acides minéraux dans les tourbières est l'absorption de cations tels l'ammonium (NH_4^+), le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium. C'est là une source d'acidification par la libération de quantités équivalentes d'ions hydrogène en échange de ces ions, de façon à maintenir l'équilibre des charges (Kilham, 1982). Le terme absorption inclut l'absorption ou l'assimilation par les plantes ainsi que l'échange ionique qui a lieu dans la tourbe. L'acidité produite l'absorption des cations est directement proportionnelle aux apports cationiques. Aux tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau, l'absorption de cations était de 75, de 86 et de 16 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, respectivement. L'apport cationique est moindre à Thoreau, car la tourbière est plus éloignée des prairies cultivées que ne le sont les deux autres tourbières, et les retombées de poussières y sont relativement faibles. Le dépôt atmosphérique net d'acides minéraux etait très élevé à Thoreau, soit 104 $meq.m^{-2}.an^{-1}$. Cela n'est pas surprenant, car la tourbière est située près de la zone où le dépôt de sulfates est le plus élevé aux États-Unis, soit plus de 30 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ ($1,44 \times 10^5$ $meq.m^{-2}.an^{-1}$). En comparaison, le dépôt atmosphérique net d'acides minéraux est légèrement négatif aux tourbières de la RLE et de Marcell, soit en raison d'une perte d'ions hydrogène par evaporation, soit en raison du caractère alcalin du dépôt atmosphérique à cause de la présence de poussières alcalins provenant de prairies centigues. Selon Hemond (1980), le dépôt acide sur la tourbière de Thoreau est complètement neutralisé par l'absorption et la réduction des sulfates et des nitrates (phénomène traité dans la section qui suit).

L'acidité négative du ruissellement provenant des hautes terres (de même que du dépôt atmosphérique) signifie la présence d'une source d'alcalinité ou d'un facteur de dissipation protons (H^+). La valeur en était élevée à Marcell à cause de la proximité de la prairie dont le ruissellement était source importante de cations (Urban et Bayley, 1986). À Thoreau, l'acidité due au ruissellement était nulle, car il s'agit d'une tourbière ombrotrophe éloignée des sources importantes de poussières et que tous les acides minéraux sont d'origine atmosphérique.

À la tourbière de la RLE un mélange équimolaire d'acide nitrique et d'acide sulfurique a été appliqué chaque mois, pendant la moitié de l'année sur une période de plusieurs années (Bayley et coll., 1988). Ces épandages ont décuplé charge acide, ce qui équivaut à un abaissement du pH des précipitations de 4,9 à 4,0 (Urban et Bayley, 1986). L'apport acide dû aux épandages était de 43 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, ce qui correspond au dépôt moyen sur l'est de l'Amérique du Nord.

L'apport total d'acides mineraux aux tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau était de 29, de 109 et de 120 $meq.m^{-2}.an^{-1}$, respectivement. A Thoreau, la source la plus importante était le dépôt atmosphérique. Dans la RLE, l'acidité minérale était due en grande partie à l'absorption de cations et, pour la moitié de la valeur de cette dernière, l'épandage expérimental direct d'acides. À Marcell aussi, c'est l'absorption des cations qui contribuait le plus à l'acidité, mais elle etait passablement annulée par l'apport de cations dû au ruissellement provenant des hautes terres (Urban et Bayley, 1986).

Parmi les autres sources d'acidité minérale, citons : (1) l'acide carbonique (H_2CO_3) formé par réaction de l'eau et du dioxyde de carbone que produit la décomposition de la matière organique; (2) les ions aluminium présents dans la solution du sol qui ont tendance à s'hydrolyser en donnant de

l'hydroxyde d'aluminium [$Al(OH)_2^+$] avec libération de protons. Ni l'une ni l'autre de ces deux sources n'a été prise en considération par Urban et Bayley (1986), dans la compilation du bilan de l'acidité du tableau 2.

On a beaucoup négligé le rôle du CO_2 dans le bilan de l'acidité des tourbières et de l'eau des tourbières, et ce n'est que maintenant que certains chercheurs le constatent (Shotyk, 1988). Dans les gaz se dégageant du bog de Luther en Ontario, Shotyk (1988) a trouvé des concentrations (v/v) de CO_2 de 1,58 à 5,5 % en volume. Dans les conditions d'équilibre idéales, une concentration de 5 % de CO_2 ($10^{-1,3}$ atm) suffit à donner à une solution le pH de 4,55.[1] Cette valeur tombe bien dans la plage de pH signalée pour les eaux de beaucoup de bog à sphaignes. Toutefois, pour des "raisons d'ordre physico-chimique", Shotyk (1988) conclut qu'il semble peu probable que le dioxyde de carbone ait plus qu'une contribution mineure à l'acidité totale de l'eau des milieux humides. Il est nécessaire de poursuivre la recherche sur la contribution de cet acide et de l'aluminium à l'acidité de l'eau des tourbières.

6.4 Facteurs de disparition des acides minéraux

Ils sont, pour l'acidité minérale totale, à peu près les mêmes aux trois tourbières: l'absorption d'anions par les plantes, peut-être l'adsorption directe des nitrates (NO_3^-) et des sulfates (SO_4^{2-}) ou les deux ainsi que l'altération des sols. Tant que l'absorption des anions est supérieure au dépôt de ces dernières le bilan de l'acidité est déterminé par la production d'acides organiques et par les apports alcalins. Cela est évident dans le cas de chacune des trois tourbières décrites au tableau 2. Les apports de nitrates et de sulfates proviennent du dépôt atmosphérique.

L'absorption par les plantes abaisse la concentration de protons. Celles des anions englobe l'adsorption directe sur le complexe échangeur que constitue la tourbe et l'absorption par les plantes. En absorbant H_2SO_4, les plantes, le remplacement par $2HCO_3$ ou H_2O (c.-à-d., $SO_4^{2-} + 2CH_2O \quad 2H_2CO_3^- + H_2S$) (Gorham, 1988, communication personnelle). L'altération consiste en la dissolution des apports de fer et d'aluminium (voir par exemple les réactions 3 et 4 du tableau 1); il s'ensuit une baisse d'acidité, car l'hydrolyse consomme des protons) libre (Urban et Bayley, 1986).

Aux trois endroits, l'absorption totale de sulfates par les plantes et la tourbe est considérablement plus grande que celle des nitrates. C'est à Thoreau qu'elle est la plus grande, environ quatre fois plus qu'à Marcell. La rétention annuelle des nitrates est supérieure à celle des sulfates : 98 % des apports de nitrates dans chacune des trois tourbières contre 56 %, 74 % et 77 % des sulfates selon Urban et Bayley (1986) aux tourbières de Marcell, de la RLE et de Thoreau, respectivement. D'après Bayley et ses collaborateurs (1989, communication personnelle), les quantités de sulfates fixées chaque année variaient de 9 % au cours d'une année humide à 70 % pour une année sèche. Il semble que la fixation et la libération des sulfates soient régies par des phénomènes hydrologiques.

---

[1] Lorsqu'une atmosphère contenant du dioxyde de carbone est en équilibre avec de l'eau pure, le pH de l'eau est abaissé par formation d'acide carbonique. Le changement de pH est donné par l'équation suivante (Shotyk, 1988):

$$pH = 3,9 - 1/2 \log P$$

où P = pression du dioxyde de carbone en atmosphères.

7. DYNAMIQUE DE L'AZOTE ET DU SOUFRE

7.1 Acidification et alcalinisation

La concentration de nitrates et de sulfates dans les eaux de surface des bogs est beaucoup plus faible que celle que l'on trouve dans les précipitations atmosphériques (tableau 3). Cela est dû à la fixation de ces anions à la faveur de divers processus. Les nitrates sont éliminés principalement par l'absorption par les plantes, tandis que les sulfates le sont par réduction microbienne. Les deux processus engendrent une alcalinité (tableau 1) qui neutralise les ions hydrogènes liés aux ions sulfate et nitrate du dépôt acide.[2] En général, l'oxydation du soufre, de l'azote (nitrification) ou des deux accroît l'acidité de l'eau du fait de la libération d'hydrogène libre. Par contre, la réduction consomme cet hydrogène et fait donc augmenter l'alcalinité (Urban et Bayley, 1986). Il peut y avoir acidification lorsque l'absorption des anions est plus lente que le dépôt acide. L'acidification des couches superficielles de tourbe peut aussi survenir en cas de réduction ou d'absorption des anions dans une couche inférieure plutôt qu'à la surface (Urban et Bayley, 1986), ce qui retarde l'acidification des eaux réceptrices.

On peut également considérer, dans leur ensemble, les terres humides comme des réservoirs de stockage de l'acidité, qui retardent l'acidification des eaux réceptrices pendant nombre d'années, voire plusieurs décennies, grâce à l'accumulation progressive de sulfates et de nitrates. L'effet de stockage, cependant, est susceptible de s'inverser dans les regions où le dépôt a diminue, retardant ainsi considérablement le rétablissement des eaux réceptrices à la suite de la réduction du dépôt. Cet effet retard a été étudié. À Dorset, en Ontario, le lac Plastic, observé depuis plusieurs années (Dillon et coll., 1987), reçoit de l'eau de ruissellement des hautes terres ainsi que d'un milieu humide avoisinant. Les hautes terres se rétablissent (hausse de l'alcalinité) grâce à une baisse de 30 % ou dépôt acide qui a débuté il y a une dizaine d'années. Toutefois, le lac Plastic a continué de s'acidifier (en tous cas, sa situation ne s'est pas améliorée. LaZerte (1989, communication personnelle) conclut que le retard est dû au milieu humide qui a emmagasiné de l'acidité, soit sous forme de soufre réduit, soit par l'échange de cations basiques provenant des hautes terres contre de l'hydrogène.

7.2 Absorption de l'azote

Bien des formes d'azote (p. ex., NO_3^-, NH_4^+, N_2, NO_x, HNO_3 et l'azote organique) interviennent dans le cycle de cet élément dans les tourbières; toutefois, seules les espèces chargées déterminent le bilan de l'acidité (Urban et coll., 1987). L'azote organique compte pour environ 60 à 90 % de tout l'azote présent dans les eaux des tourbières (Shotyk, 1988). L'azote total dissous va de 0,5 à 2,0 $mg.L^{-1}$ (Shotyk, 1988). L'absorption de l'azote par les plantes ainsi que la réduction de l'azote (dénitrification) sont deux sources d'alcalinité. L'azote est un élément nutritif indispensable à la croissance des plantes et il est absorbé rapidement après son dépôt à la surface d'un bog ou d'un fen. L'absorption par les plantes est rapide, que ce soit sous forme ammoniacale (NH_4^+) ou nitrique (NO_3^-), bien que la première soit préférée par les sphaignes (Bayley et coll., 1988). À la tourbière de Marcell (tableau 2) le depôt de nitrates ne fournissait que 6 % de tout l'azote nécessaire à la croissance des plantes (Urban et coll., 1987).

---

[2] L'alcalinité s'exprime aussi comme la différence entre la quantité de cations alcalins et la quantité d'anions acides forts (Bailey et Schindler, 1987)

À la tourbière de la RLE, les concentrations de nitrates augmentaient rapidement à la suite d'une acidification, mais elles redevenaient égales aux teneurs de fond dans les 24 heures (Bayley et coll., 1988). Au cours des quelques premières années de l'expérience, la teneur de l'eau de porosité en nitrates n'a pas augmenté, même après des irrigations acides répétées en surface (Bayley et coll., 1987).

L'absorption des nitrates comprend l'assimilation par les plantes, la dénitrification et/ou la réduction catabolique en ammonium. En général, les données le terrain semblent indiquer, le dépôt atmosphérique observé en Amérique du Nord étant ce qu'il est, que les nitrates n'auraient pas d'effets nuisibles sur les tourbières au cours des premières années suivant l'accroissement du dépôt acide, mais qu'ils joueraient plutôt le rôle d'un engrais stimulant la croissance des plantes dans les bogs et les fens pauvres en éléments nutritifs (Urban et Bayley, 1986). Par contre, en Angleterre, où le dépôt de nitrates est extrêmement élevé (plus de 60 à 70 $meq.m^{-2}.an^{-1}$), les apports de nitrates deviennent toxiques pour les plantes et empêchent leur croissance de sorte que les tourbières sont endommagées (Woodin et coll., 1985).

D'après Bayley et coll., (1988), il y a une limite aux quantités d'azote absorbables à long terme, qui ne saurait être dépassée sans qu'il y ait un début d'acidification du milieu humide. Dans les zones minéralotrophe fens pauvres de la RLE, la teneur en azote des eaux de surface a commencé à augmenter au cours de la sixième année de l'expérience (aucune augmentation n'avait été observée au cours des cinq premières années). Les concentrations de nitrates dans les eaux de surface de la tourbière dépassaient alors 1 $\mu eq.L^{-1}$, teneur qui, selon les calculs de Rudd et coll. (1989), est le seuil où les lacs vulnérables à l'acidité commencent à perdre leur alcalinité. Ce seuil dépassé, le milieu humide ne protège plus les lacs d'aval de l'acidification par l'acide nitrique, même si elle retient de grandes quantités de nitrates.

7.3 Absorption du soufre

Dans les hautes terres des bassins hydrographiques vulnérables à l'acidification, la majeure partie des sulfates provenant des précipitations tend à passer dans les eaux réceptrices (Brakke, 1981; Bayley et Schindler, 1986; Likens et coll., 1977). Par contre, les tourbières constituent généralement un piège temporaire pour le soufre (Brakke, 1981; Urban et coll., 1986; Bayley et coll., 1986; Behr, 1985; Calles, 1983). Kerekes et coll. (1985) ainsi que Vitt et Bayley (1984) ont montré que la teneur en sulfates diminue à mesure que l'eau traverse les tourbières. La rétention du soufre dans ces dernières est maximisée lorsque les conditions hydrologiques favorisent un contact plus long entre l'eau, la végétation et la tourbe. En général, l'absorption des sulfates est beaucoup plus lente que l'absorption des nitrates et se fait plus en profondeur dans la tourbe. Les sulfates sont aussi davantage mobiles dans la tourbe que ne le sont les nitrates. (Bayley et coll., 1988).

La mobilité des sulfates peut entraîner l'acidification des eaux des bogs ou le dépouillement de leur cations alcalins, de la mousse et la tourbe.
L'ampleur du phénomène dépend du degré de saturation de la tourbe en bases. Bayley et coll. (1986) ont trouvé que dans la partie minéralotrophe (riche en bases) du fen de la RLE, l'épandage d'acides entraînait la libération de cations de la tourbe, de sorte que l'effet net était une augmentation assez faible de l'acidité des eaux.

Tableau 3

Concentration moyenne de nitrates et de sulfates dans les eaux de surface de bogs, depuis Terre-Neuve jusqu'au Manitoba, ainsi que dans les précipitations atmosphériques aux stations proches

		SO_4^{2-} (meq.L^{-1})	NO_3^- (meq.L^{-1})
Précipitations atmosphériques		0,050-0,100	0,010-0,040
Eaux de tourbières oligotrophes	Plage	nd-0,082	nd-0,003
	Moyenne	0,018+/-0,016	85 % nd

(nd : non décelé)

D'après Gorham et coll. (1987)

La concentration des nitrates a commencé à grimper dans les eaux de surface après 5,5 années d'acidification; la concentration des sulfates n'a pas augmenté (Bayley, et coll., 1989, communication personnelle). Par contre, dans la partie oligotrophe (pauvre en bases), l'acidité des eaux de cette tourbière a augmenté bien davantage par suite de l'absorption des cations présents dans l'eau d'irrigation (l'eau du lac) et de la libération simultanée d'ions hydrogène de la tourbe (Urban et Bayley, 1986).[3] La concentration des sulfates dans les eaux de surface a augmenté de façon significative, tandis que celle des nitrates est demeurée constante (Bayley et coll., 1989). Il n'y a pas eu d'augmentation de concentration de l'ion H^+ du fait de l'addition des acides nitrique et sulfurique. Dans les deux parties de la RLE, le pH des eaux de surface n'a pas baissé, ce qui porte à croire que la tourbière a un pouvoir tampon plus grand que sa tolérance des anions acides.

À la tourbière de la RLE, les teneurs en sulfates de l'eau de porosité demeuraient élevées pendant au moins une semaine après une irrigation acide. Cette tourbière est donc plus sensible aux pertes de soufre par ruissellement qu'à la perte de nitrates. À long terme (après six années d'acidification), les teneurs en sulfates des eaux de surface de la zone oligotrophe avaient augmenté de beaucoup (Bayley, et coll., 1988).

Parmi les plantes des bogs la plus grande partie de l'absorption de soufre est imputable aux spaignes (Urban et coll., 1989b). Dans la RLE, Bayley et coll., (1986) ont trouvé que la mousse de sphaignes élimine une grande partie des sulfates après une irrigation acide et que la concentration des acides dans l'eau de porosité demeure à peu près inchangée par rapport à celle d'avant l'irrigation. Dans la RLE, la rétention annuelle des sulfates a varié de 9 à 70 % entre 1981 et 1987 (Bayley et coll., 1986). De 1981 à 1984, le stockage a varié de 21 à 51 $meq.m^{-2}.an^{-1}$ (Bayley et coll., 1986). La retention a généralement été plus faible durant les années sèches, du fait de l'oxydation et de l'effet de chasse subséquent. À Marcell et à Thoreau, la rétention annuelle moyenne de sulfates était de 56 % et 77 %, respectivement (Urban et coll., 1986; Hemond, 1980). Le taux annuel de retention des sulfates dans les bogs de l'est de l'Amerique du Nord est estimé à 60 à 90 % (Urban et coll., 1987). À Marcell, 37 % de l'apport total de soufre a été retenu entre 1981 et 1984. 33 % du soufre exporté était organique (Urban et coll.,1989 b). Les émissions de soufre (H_2S) sont faibles à Marcell. L'accumulation mesurée de soufre dans la tourbière Marcell est de $1,2 \times 10^4 \pm 1,9 \times 10^3$ $meq.m^{-2}.an^{-1}$, ce qui correspond de près à la différence entre les apports et les pertes ($1,3 \times 10^4 \pm 9,1 \times 10^3$ $meq.m^{-2}.an^{-1}$).

La profondeur à laquelle les sulfates sont adsorbés sur la tourbe et la mousse n'a pas encore été établie. Au cours d'expériences en laboratoire, Bayley et coll. (1986) ont aussi observé la forte absorption des sulfates, tant par la mousse vivante que par la mousse morte. On ne sait pas cependant si les sulfates absorbés par la mousse sont stockés temporairement et pourraient être éliminés par la suite par effet de chasse ou s'ils sont fixés de façon permanente (Bayley et coll., 1986).

---

[3] Conformément au principe d'électroneutralité, l'équilibre des charges doit être maintenu entre les plantes et le sol (ou la tourbe) ainsi que les eaux environnantes. Ainsi lorsqu'un ion positif est absorbé par une plante ou par la tourbe, il faut donc qu'un ion positif soit libéré dans l'eau (et vice versa pour les ions négatifs).

En outre, Bayley et coll. (1988) ont observé que la rétention de sulfates par les sphaignes était plus grande lors de l'application d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique: 45 % contre 15 à 20 % pour la seule application d'acide sulfurique. Il semblerait donc qu'il y a une certaine interaction entre les anions de ces acides, une compétition peut-être pour les sites d'échange.

7.4 Oxydoréduction du soufre

Les bogs et les fens ont généralement une très grande capacité de réduction des sulfates. Dans les bogs de l'est de l'Amérique du Nord qui ont été étudiées à fond, de 60 à 93 % du dépôt de sulfates est retenu sous forme réduite (Urban et coll., 1987). Bien des données semblent indiquer que le soufre n'est pas entièrement stocké de façon permanente dans les bogs (Behr, 1985; Bayley et coll., 1986). Les sulfures obtenus par réduction peuvent être réoxydés lorsque la surface de saturation baisse et que l'oxygène peut pénétrer plus bas dans la tourbe. Un autre facteur d'oxydation pourrait être l'augmentation de la minéralisation des composés organiques du soufre par les décomposeurs hétérotrophes dans la tourbe sèche (Bayley et coll., 1986). Les pluies qui surviennent ensuite peuvent chasser les sulfates du milieu humide et, dans certaines circonstances, accroître l'acidité des eaux de ruissellement. Dans la RLE, l'hydrologie du fen semble influer davantage sur la rétention des sulfates que la quantité d'acide appliquée (Bayley et coll., 1988). Selon Urban et coll., (1987), plus l'effet de chasse dans un milieu humide est rapide, moins la rétention est efficace.

Une hausse automnale des concentrations de sulfates a été enregistrée dans la RLE, dans un petit fen près de Dorset en Ontario, dans un fen recevant des eaux d'exhaure acides en Virginie et dans d'autres localités des Maritimes, des É.-U. et d'Angleterre (Behr, 1985; Bayley et coll., 1986. LaZerte et Dillon, 1985; Weider et coll., 1985; Brakke, 1981; Rippon et coll., 1980, Brown, 1980; Weider et Lang, 1982). Après la première pluie de septembre, la teneur en sulfates des eaux de la tourbière de la RLE s'élevait à plus de 40 fois la teneur estivale. En outre, la rétention de sulfates était minimale après un été long et chaud ayant favorisé au maximum les conditions d'oxydation.

À court terme, il se peut qu'il y ait annuellement stockage des formes labiles du soufre. Les formes organiques et inorganiques peuvent ensuite être mobilisées de nouveau au cours d'une sécheresse exceptionnelle, lorsque la surface de saturation est basse, et chassées en masse sous forme de sulfates. Selon Urban et coll. (1987), les petits bogs sont plus sensibles aux fluctuations hydrologiques rapides; l'effet de chasse devrait donc s'y manifester plus rapidement au printemps et en automne et, par voie de conséquence, la rétention annuelle de sulfates devrait y être moindre.

C'est principalement à cause de la réduction des sulfates que les chercheurs ont éprouvé tant de difficultés à définir une charge fixe de sulfates qui entraine l'acidification des bogs et des fens. La réduction des sulfates est liée de près aux conditions hydrologiques locales qui déterminent le niveau de la surface de saturation. Ces conditions pouvant varier d'une année à l'autre, il est donc difficile de définir à court terme l'effet subi par les milieux humides. Néanmoins, à long terme, une augmentation très graduelle de la teneur en sulfates est à prévoir à moins de changement climatique majeur, et le pH de l'eau de beaucoup de tourbières est donc finalement appelé à diminuer.

Les domaines de stabilité du soufre en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH sont montrés à la figure 1 (p. oo) D'après le diagramme, les sulfates sont facilement réduits en sulfures à pH 4 et à un potentiel d'oxydoréduction (E_h) de 0 volt, valeurs communément observées dans la plupart des bogs.[4] La principale bactérie thioréductrice à pH 4 est Desulfovibro, chez qui les sulfates servent d'accepteurs d'hydrogène au cours d'un processus métabolique oxydatif donnant du sulfure d'hydrogène (H_2S) (Wetzel, 1976). Il s'agit d'une bactérie anaérobie qui se sert de l'oxygène des sulfates pour oxyder la matière organique. La principale bactérie thio-oxydante est Thiobacillus thioxidans qui oxyde deux étapes en passant par les sulfures en sulfates en soufre élémentaire (Wetzel, 1976). L'oxydation purement chimique qui a lieu en l'absence de cette bactérie est environ 200 fois plus lente.

4 Le potentiel d'oxydoréduction, E_h exprimé en volts, est proportionnel à la variation d'énergie libre par mole d'électrons produits par la réaction. Le potentiel d'oxydoréduction est défini par l'équation de Nernst (Fergusson, 1982):

$$E_h = E_h^\circ + \frac{2{,}3\ RT}{nF} \log \frac{(\text{oxydant})}{(\text{réducteur})}$$

E_h° = état fondamental ou de référence dans lequel l'activité de la substance est égale à 1,
n = nombre d'électrons transférés pendant la réaction,
F = constante de Faraday (9,65 x 10^{-4} C. mol^{-1}),
R = constante des gaz,
T = température.

7.5 Effets de l'évacuation du soufre sur les autres ions

Tout comme le dépôt acide, l'oxydation du soufre et la libération de sulfates peuvent entraîner l'acidification des eaux de surface d'une tourbière et l'épuisement graduel des cations alcalins présents dans la mousse ou la tourbe; l'effet est fonction du degré de saturation de la tourbe en bases. Contrairement à ce qui se produit aux endroits déjà mentionnés, le maximum automnal des sulfates n'est pas nécessairement accompagné dans certaines tourbières par un pointe des ions hydrogène et par la baisse correspondante du pH (Bayley et coll., 1986). Dans les fens, l'oxydation et la libération de sulfates entraînent la libération simultanée de cations basiques plutôt que la réduction du pH. Dans les bogs, le pH est plus susceptible de chuter rapidement en réponse à l'oxidation et à l'évacuation des sulfates par effet de chasse. La libération d'ions d'hydrogène plutôt que des cations alcalins, accompagne le phénomène en raison de la pauvreté de la tourbe en bases.

Dans la RLE, Bayley et coll. (1986) ont trouvé des signes que la libération de sulfates s'accompagne de celle, dans l'eau, de calcium et de magnésium sous forme de sulfates. Ces observations vont à l'encontre de celles d'autres études, par exemple à Dorset en Ontario ainsi qu'en Norvège, où la libération de sulfates s'accompagnait de celle d'ions hydrogène et de cations alcalins (Brakke, 1981; National Research Council of Canada, 1981). Selon Bayley et coll. (1986), la libération des ions hydrogène et des sulfates se produit dans les tourbières pauvres en cations ou après une longue période de dépôts acides, lorsque le calcium et le magnésium sont épuisés ou presque. Dans la RLE, le dépôt acide (par irrigation) a été élevé pour une période de temps relativement courte, tandis qu'à Dorset et en

Norvège, le dépôt l'a été plusieurs décennies. Même si du calcium et du magnésium y étaient libérés en plus des ions hydrogène, les quantités étaient faibles en comparaison de celles de la RLE, probablement parce que le dépôt prolongé de sulfates avait épuisé les cations. Il est peu probable que les faibles concentrations d'ions hydrogène observées dans la RLE aient été dues à des différences dans l'apport cationique; en effet, l'apport cationique était plus faible à la RLE qu'en Norvège ou que dans l'est de l'Ontario (Bayley et coll., 1986).

Bayley et coll. (1986) ont observé des réactions différentes dans différentes parties de la tourbière de la RLE. Cette tourbière comprend une zone centrale oligotrophe, pauvre en cations alcalins, entourée d'une zone minéralotrophe plus riche en ces cations. Dans la zone oligotrophe, l'irrigation en eau acide a amené l'absorption des cations alcalins présents dans cette eau. Ces cations ont été échangés dans la tourbe et la mousse de sphaignes contre des ions hydrogène, d'où une légère augmentation de l'acidité de l'eau de porosité. Dans les zones minéralotrophes, l'irrigation acide a entraîné la libération de cations de la tourbe, donc une augmentation moindre de l'acidité de l'eau de porosité. L'oxydation et la libération de sulfates des milieux minéralotrophes ont entraîné l'augmentation de la concentration de calcium au lieu de la réduction du pH. Dans les deux zones, les acides organiques ont agi comme comme des tampons contre les fluctuations de pH.

7.6 Composés soufrés présents dans les tourbières

Dans les tourbières, le soufre existe sous diverses formes :

(1) Le soufre organique, qui est de deux types, soit le soufre lié au carbone, qui prédomine, et le soufre lié à un autre élément (sous forme de sulfates esters). Dans le premier groupe, on observe une liaison S-C (Stevenson, 1987), dont on trouve des exemples chez les acides aminés (cystéine et méthionine) et les protéines (Stevenson, 1987). Les sulfates sont constitués du groupe C-O-S (p. ex., les sulfates phénoliques et les polysaccharides sulfatés).[5]

(2) Le soufre inorganique qui comprend les sulfates (SO_4^{2-}), la pyrite (FeS_2), la pyrrhotite (FeS) et le soufre élémentaire (S^0) (Weider et coll., 1985).

Le soufre organique provient de la réduction anabolique des sulfates - en grande partie par des micro-organismes, mais aussi par les plantes - ainsi que de la réaction de H_2S avec diverses molécules organiques (Casagrande et coll., 1979; Brown, 1986). Dans la tourbe, le soufre organique prédomine et constitue généralement plus de 90 % du soufre total. Dans la RLE, le soufre organique compte pour 95 % et, à Marcell, pour 98 % du soufre total; le reste est composé de pyrite (Berr, 1986; Urban et coll., 1987; Urban et coll., 1989b).

---

[5] Un ester est un composé organique formé par la réaction d'un acide carboxylique avec l'hydroxyle d'un alcool ou d'un phénol. La formule générale des esters est : RCOOR' (p. ex., sulfate de diméthyle : $(CH_3)_2SO_4$, qui est un ester de l'acide sulfurique).

8. EFFETS DU DÉPÔT ACIDE SUR LES TOURBIÈRES

8.1 Modification de la flore

Il existe normalement des distinctions marquées entre les populations végétales des fens et des bogs. Les premières renferment typiquement une plus grande diversité d'espèces végétales que les dernières. Dans les fens du nord du Minnesota, Gorham et coll. (1987) ont observé de 12 à 26 espèces dans des parcelles de 10 m sur 10, le nombre augmentant avec le pH. Par contre, ce nombre variait de 7 à 14 dans les bogs. Toutefois, certaines espèces se rencontrent uniquement dans les fens, mais aucune espèce n'est propre aux bogs. Voici, d'après Sjors (1950) les pH caractéristiques des fens et des bogs :

Bog 3,7-4,2

Fen 3,8-5,0
très pauvre

Fen 4,8-5,7
pauvre de transition

Fen 5,2-6,4
intermédiaire

Fen 5,8-7,0
riche de transition

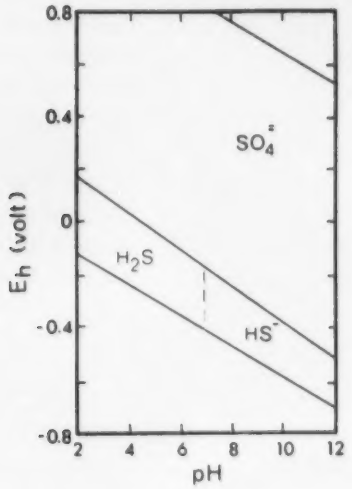
Fen 7,0-8,4
très riche

Les fens à faible alcalinité peuvent subir des transformations rapides; ils peuvent être acidifiés rapidement par l'intrusion progressive de sphaignes qui bouleversent les formations végétales. La saturation en bases joue un rôle crucial. Quand cette dernière diminue les acides organiques atteignent des concentrations plus élevées, le pH diminue et l'apport diminué de cations ainsi que l'augmentation de l'acidité favorisent l'intrusion des sphaignes (Gorham et coll., 1985; Clymo, 1987; Clymo et Hayward, 1982). Une rétroaction positive se déclenche, augmentant l'acidité, entraînant les cations basiques et favorisant d'avantage la croissance des sphaignes. La figure 2 représente schématiquement les effets chimiques et biologiques du dépôt acide sur un fen vulnérable à l'acidification. À mesure qu'une tell tourbière évolue vers le bog, les apports minéralotrophes sont neutralisés par l'apport accru d'acides organiques dus à la décomposition de la végétation. Les concentrations aqueuses de calcium et de magnésium diminuent de quelques dixièmes à quelques centièmes de $meq.L^{-1}$. L'acidité elle aussi change brusquement : de faible (pH 6), caractéristique des fens elle augmente (pH 4) à celle de la plupart des bogs.

La transition peut être très rapide, de l'ordre de quelques décennies (Gorham, 1988, communication personnelle). Cela est mis en évidence par la distribution de fréquence bimodale du pH des bogs et des fens, avec des maximums distincts aux pH 4 et 6, ainsi qu'une fréquence relativement basse des milieux humides aux valeurs intermédiaires (fig. 3). Ces derniers milieux sont habituellement classés sous l'appellation de fens à flore pauvre, dont les caractéristiques chimiques sont généralement (en plus du pH) intermédiaires entre celles des bogs et des fens. Dans les bogs, la saturation en bases diminue généralement jusqu'à des concentrations très faibles, et les ions hydrogène sont adsorbés à la place des cations alcalins. Dans une étude de 21 bogs et de 42 fens, Gorham (1953) a trouvé que la saturation des bogs en bases varie généralement de 3 à 25 %, tandis que celle des fen est beaucoup plus élevée, soit de 52 à 100 %.

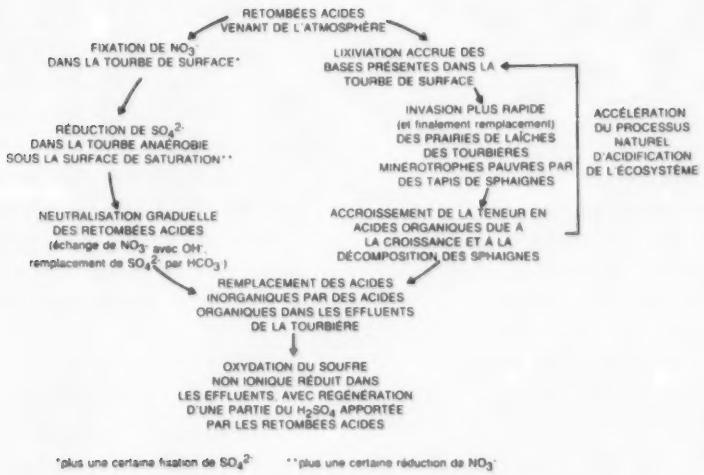
S'il est fort, le dépôt acide peut endommager la végétation. Dans les régions où c'est le cas, les bogs britanniques ont perdu la majeure partie de leur végétation dominante de

Figure 1. Domaines de stabilité des principales espèces soufre les présentes dans les tourbières, en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH



D'après Wetzel (1976)

Figure 2. Modélisation des effets des précipitations acides sur un fen pauvre, vulnérable à l'acidification



D'après Gorham et coll. (1987)

sphaignes au cours des 200 dernières années. (Tallis, 1964). Ferguson et coll. (1978) ont montré que la croissance de plusieurs espèces de sphaignes était inhibée par des concentrations élevées de sulfites (HSO_3^-), de sulfates (SO_4^{2-}) et de dioxyde de soufre (SO_2). Le dépôt de 10 meq.L^{-1} de sulfates pendant une période prolongée réduit notablement la croissance de Sphagnum tenellum, de S. imbricatum, de S. recurvum, de S. capillaceum et de S. magellanicum. Des concentrations atteignant 10 meq.L^{-1} ont été observées dans les pluies en Europe, au cours de paroxysmes d'acidité (Ferguson et coll., 1978). Au cours d'expériences réalisées en Angleterre, l'absorption des nitrates par des sphaignes transplantées de régions non polluées dans des régions polluées (où la concentration de nitrates dans les pluies était de 1 meq.L^{-1}); a diminué rapidement à cause de l'accumulation d'ammonium dans les tissus (Lee et coll., 1987).

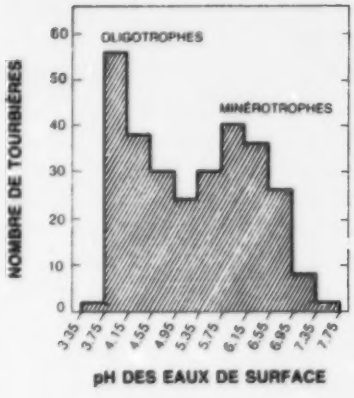
A court terme le dépôt acide semble stimuler la croissance. Dans la RLE (tableau 2), l'épandage d'acide sulfurique et d'acide nitrique a provoqué une accélération importante de la croissance de trois sphaignes, Sphagnum angustifolium (gazon), S. magellanicum (à la mi-hauteur des buttes) et S. fuscum (sommets des buttes) pendant plusieurs années (Bayley et coll., 1987). L'accroissement le plus important s'est produit chez la première espèce. Sauf dans le cas de l'espèce du sommet des buttes, aucune différence significative n'a été observée dans la croissance des deux premières espèces entre les zones minéralotrophes et oligotrophes du fen. La concentration de sulfates dans l'eau d'irrigation était de 0,92 meq.l^{-1}, ce qui est un peu plus que la concentration moyenne dans les précipitations sur l'est du Canada (Bayley et coll., 1987). La concentration de nitrates était 0,52 meq.L^{-1}, c'est-à-dire à peu près la concentration moyenne dans les précipitations sur l'est du Canada (0,56 meq.L^{-1}). La tourbière semble fort bien tamponnée par la concentration élevée d'anions organiques qu'elle renferme, quantité considérable de nitrates et de sulfates pourrait s'y adsorber avant de la saturer et que la croissance des végétaux n'en souffre.

8.2 Changements chimiques dans les tourbières de transition

La relation entre le pH ainsi que l'alcalinité et la teneur en calcium des eaux de surface d'un fen est un indice de la stabilité chimique de ce dernier et de la probabilité que celui-ci résiste à sa transformation en bog (fig. 4, p.00). D'après Gorham et coll. (1987), une fois qu'un fen a atteint un point final donné (pH 4,5), une alcalinité d'environ 0,40 meq.L^{-1} et une teneur en calcium de 0,15 à 0,25 meq.L^{-1}, sa transformation en bog survient alors rapidement avec l'interruption des apports minéralotrophes. C'est ce que montre la figure 4, où la courbe du pH des bogs et des fens est tracée en fonction de l'alcalinité et de la concentration de calcium exprimées en meq.L^{-1}. À un pH inférieur ou égal à 6 et à une alcalinité et à une concentration de calcium très faibles, il y a une transformation brusque, et la flore des tourbières est dominée par des mousses de sphaignes formant un tapis (cercles pleins).

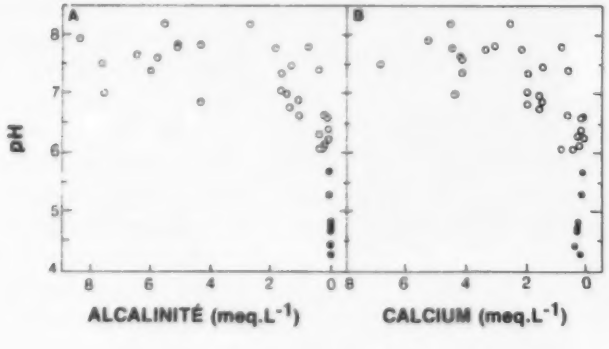
L'acidification qui accompagne le passage de la minéralotrophie à l'oligotrophie est due à une diminution rapide des quantités de cations alcalins présentes dans le complexe échangeur d'ions qu'est la tourbe. La plupart de ces ions existent à l'état adsorbé plutôt qu'en solution. L'échange des cations des éléments nutritifs adsorbés contre des ions hydrogène est difficile lorsque la tourbe est déjà saturée d'ions hydrogène. L'assimilabilité des

Figure 3. Distribution de fréquence des types de tourbières dans le nord du Minnesota



D'après Gorham et coll. (1984)

Figure 4. Relation entre le pH, l'alcalinité et la teneur en calcium des eaux de surface de petites tourbières du nord-ouest du Minnesota



D'après Gorham et coll., (1987).

éléments nutritifs est considérablement réduite. En outre, à pH bas, les phosphates cessent d'être disponibles, car ils sont fixés (Brady, 1974). Une faible saturation en bases ainsi que la fixation des phosphates limitent gravement la croissance des plantes et la variété de la flore qui peut survivre dans ces conditions.

Les données recueillies grâce aux carottes de tourbe prélevées dans des bogs montrent que l'évolution d'un fen en bog par des processus naturels prend probablement quelques décennies (Gorham et coll., 1987). Lorsque la charge acide est très forte, comme c'est le cas en Angleterre et dans les environs de Sudbury en Ontario, la lixiviation dans les fens peut provoquer ou accélérer leur invasion par diverses espèces de sphaignes, et, par la suite, leur évolution en bogs (Gorham et coll., 1987). Même lorsque les concentrations de nitrates et de sulfates sont bien inférieures aux teneurs des précipitations atmosphériques, du fait de la fixation et de la réduction de ces anions, le lessivage auquel est soumise la tourbe de surface des fens légèrement acides et de faible alcalinité peut entraîner les bases au point de provoquer ou d'accélérer l'invasion des sphaignes (Gorham et coll., 1987).

L'augmentation des précipitations acides n'entraîne pas toujours nécessairement une évolution de la végétation. Bayley et coll., (1988) n'ont décelé ni accélération de la croissance des sphaignes ni augmentation de leur variété dans la tourbière de la RLE, même dans les parties minéralotrophes extrêmement pauvres, après six ans d'épandages acides continus.

9. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

9.1 Composition chimique

Il est possible de classer dans deux grands groupes les acides organiques présents dans l'eau de ruissellement des bogs et des fens :

(1) Les acides fulviques, qui sont un mélange de substances acides et neutres, mais qui renferment aussi un peu de bases (généralement moins de 4 % en masse) et qui sont solubles à un pH faible (pH = 2; substances hydrophiles).

(2) Les acides humiques, c'est-à-dire des matières solides brunes légèrement acides renfermant des substances acides et neutres ainsi qu'un peu de substances basiques; les acides humiques sont insolubles à un pH faible et sont fortement hydrophobes. En moyenne, de 10 à 25 % du carbone organique dissous présent dans les échantillons étudiés par Bourbonnière (1987), était constitué d'acides humiques et le reste, soit de 75 à 90 %, d'acides fulviques.

On considère que les acides fulviques et humiques sont des polymères de monomères acides. La présence de composés basiques et neutres tend à réduire leur acidité. La fraction neutre des acides fulviques est principalement constituée d'hydrocarbures et de glucides ayant une masse moléculaire moyenne ou élevée ainsi que de polymères amorphes relativement stables, donc non réactifs (McKnight et coll., 1985). La fraction basique comprend principalement des amines aromatiques et aliphatiques de basicité moyenne ou forte. La fraction acide comprend des acides gras, des phénols et des acides di- et tricarboxyliques à chaîne courte, d'acidité moyenne ou forte (Bourbonnière et Richmond, 1986). Il est aussi possible de diviser les acides fulviques et humiques en substances acides, basiques et neutres de type hydrophobe et de type hydrophile. D'après la définition de Bourbonnière et Richmond (1986), la fraction hydrophile est

constituée des composés qui ne sont pas adsorbés sur une colonne de résine XAD-8, soit à pH 6, soit à pH 2, c'est-à-dire de composés qui sont solubles dans ces conditions.
Bien que le carbone organique dissous soit de nature acide, il exerce aussi une légère action tampon contre les variations de pH provoquées par les acides minéraux (Stevenson, 1982). Cette propriété est principalement due à la capacité que possède l'anion carboxylate (COO^-) de chélater des ions hydrogène libres. D'autres groupes peuvent aussi donner lieu à l'apparition de charges négatives, entre autres les groupes phénol (C-OH), énol [-CH=C(OH)-] et imide (-CO.NH.CO.-) (Stevenson, 1982). C'est à pH 4, le pH de la plupart des bogs, que l'effet est le plus prononcé. Le pouvoir tampon du carbone organique dissous est de 0,0075 $meq.mg^{-1}$ de COD (Gorham et coll., 1984).

Voici les principaux groupes fonctionnels présents dans les acides humides : carboxyle, carbonyle, hydroxyle (phénol et alcool), quinone, amine et sulfhydroxyle (Christman et Gjessing, 1983; Clark et Hawley, 1966). Dans les acides fulviques, les principaux groupes fonctionnels sont le carboxyle et les hydroxyles phénoliques et aliphatiques (McKnight et coll., 1985). La fraction hydrophile (acides dicarboxyliques à chaîne courte; p. ex., acides oxalique et malonique) possède l'acidité la plus forte. Elle renferme deux à trois fois plus de groupes carboxyle que les autres fractions acides (Bourbonnière, 1986). Toutefois, la fraction acide hydrophile ne constitue généralement qu'environ 10 % du carbone organique total dissous (acides humiques et fulviques) des eaux colorées étudiées par Bourbonnière (1986). Le carbone organique dissous dans ces eaux était constitué principalement d'acides, soit une proportion de 60 % (on a même signalé des proportions de 89 %) et de seulement 4 % de bases, le reste se composant de substances neutres (Bourbonnière, 1987).

Le carbone organique dissous est constitué principalement d'acides di- et tricarboxyliques (dans les sphaignes, les principaux acides sont l'acide malique [$HOOCCH(OH)CH_2COOH$] et l'acide citrique [$HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$] ainsi que, en concentrations moindres, l'acide oxalique ([COOHCOOH]), d'hydroxyacides et de polymères légers (Shotyk, 1986 a). Les pK respectifs de l'acide malique, de l'acide citrique et de l'acide oxalique sont 1,94, 3,13 et 2,56. Ces acides aliphatiques légers contribuent beaucoup à abaisser le pH de l'eau des bogs. L'acide succinnique [$HOOC(CH_2)_2COOH$] et l'acide fumarique [HCOOHC:CHCOOH] ont aussi été identifiés dans l'eau des bogs (Shotyk, 1986 a). Il y a une forte corrélation entre les concentrations d'oxalates et de sulfates dans les eaux des bogs, ce qui permet de supposer que la teneur en acide oxalique est commandée, par un phénomène d'oxydoréduction (Shotyk, 1986 a).

9.2 Teneur en anions organiques

Oliver et coll. (1983) ont étudié la variabilité de la teneur en carboxylates de diverses eaux colorées de lacs, de rivières et de milieux humides et ils ont ils conclu que la contribution des substances organiques à l'acidité de l'eau équivalait à celle à la teneur en anions carboxylate (COO^-). Ils ont construit un modèle empirique pour estimer la quantité des groupes d'acides carboxyliques ayant un pK inférieur ou égal à 7, car c'est là le principal groupe fonctionnel qui contribue à l'acidité des eaux colorées. La teneur en anions organiques [carboxylate (COO^-)] des eaux colorées s'exprime en fonction du pH et de la Concentration de carbone organique dissous :

$$A^- = \frac{K\, C_t\, 10^3}{K + H^+} \qquad (1)$$

A^- = concentration d'anions organiques ($meq.L^{-1}$),

K = 10^{-pK}, constante de dissociation de l'acide, [6]

$pK = 0,959 + 0,90\ pH - 0,039\ (pH)^2$

C_t = concentration d'acides organiques (fulviques et humiques) = 10 [COD],

COD = concentration de carbone organique dissous ($mg.L^{-1}$)

Oliver et coll. (1983) ont trouvé une densité de charge moyenne de 10 microéquivalents (μeq) de groupes carboxyle par milligramme de carbone organique dissous dans les eaux qu'ils ont étudiées. Les acides fulviques renferment généralement 8 à 14 μeq de groupes fonctionnels acides par milligramme de carbone organique dissous. Urban et coll., (1989) ont trouvé une densité de charge moyenne un peu plus élevée dans l'eau des tourbières de Marcell et de la RLE : 13,5 $\mu eq.mg^{-1}$ de COD, (plage = 7 à 24 $\mu eq.mg^{-1}$ de COD), que les valeurs mesurées par Oliver et coll., (1983).

A^- inclut les anions organiques libres ainsi que les anions organiques complexés avec des métaux. Le modèle était basé sur des données recueillies sur des lacs et des cours d'eau de divers localités en Amérique du Nord. Kerekes et coll. (1986) ont construit un modèle empirique reliant la concentration de COD à la couleur de l'eau en se servant des données recueillies dans un grand nombre d'étendues d'eau colorées du parc national Kejimkujik en Nouvelle-Écosse :

$[COD]\ (mg.L^{-1}) = 0,115 \times$ indice de couleur + 2,7 (2)

Cette relation etait basée sur l'analyse de régression des données recueillies dans 49 étendues d'eau dont la couleur variait de 5 à 290 unités Hazen. Toutefois, Shotyk (1988) souligne le risque à utiliser la couleur de l'eau comme indice de la concentration de COD : l'influence de la précipitation et de la dissolution des acides humides (qui sont fortement colorés) peut influer exagérément sur la coloration de l'eau et le fer abonde aussi dans l'eau des tourbières.

10. MOBILITÉ DES CATIONS MÉTALLIQUES

Il est notoire que la tourbe et la mousse de sphaignes adsorbent des teneurs élevées en métaux comme l'aluminium et le fer ainsi qu'en métaux traces comme le zinc, le cuivre, le plomb et le cadmium (Shotyk, 1986; Gorham, 1987; Gorham et coll., 1984). L'acidification des tourbières peut augmenter la mobilité de ces métaux : par exemple, on sait que le fer et le manganèse sont mobilisés lorsque le potentiel d'oxydoréduction et le pH sont bas; en outre, divers métaux traces comme le plomb, le baryum et le molybdène, qui sont séquestrés par l'hydroxyde ferrique et le dioxyde de manganèse, peuvent aussi être mobilisés dans ces conditions. Les variations saisonnières de la hauteur de la surface de saturation peuvent influer considérablement sur le cycle des divers métaux dans les bogs et les fens. La mobilité devrait être maximale dans les tourbières à la flore pauvre et au pH bas (< 6,0), où des matières minérales sont mélangées à la tourbe.

Les eaux de surface des bogs sont plus riches en aluminium et en fer que les

---

[6] La constante de dissociation (K) dénote le degré de formation d'ions hydrogène libres (H^+) ou d'ions hydronium (H_3O^+) à partir d'un acide. La valeur de K augmente en fonction de la force de l'acide. Dans le cas des acides organiques en solution aqueuse, lorsque le pH est égal au pK de l'acide, environ 50 % de celui-ci est dissocié.

eaux douces ordinaires. La probabilité que ces métaux forment des complexes organiques augmente donc d'autant. Deux facteurs importants régissent la chimie du fer :

(1) les conditions oxydantes, alcalines ou les deux favorisent sa précipitation; (2) les conditions réductrices acides ou les deux, sa solubilisation. La solubilité du fer ainsi que de l'aluminium est en relation inverse avec le pH : plus ce dernier est bas, plus ces métaux sont solubles. La réduction des sulfates par les micro-organismes fait augmenter le pH, donc diminuer la solubilité du fer et de l'aluminium qui précipitent sous forme d'hydroxydes insolubles.

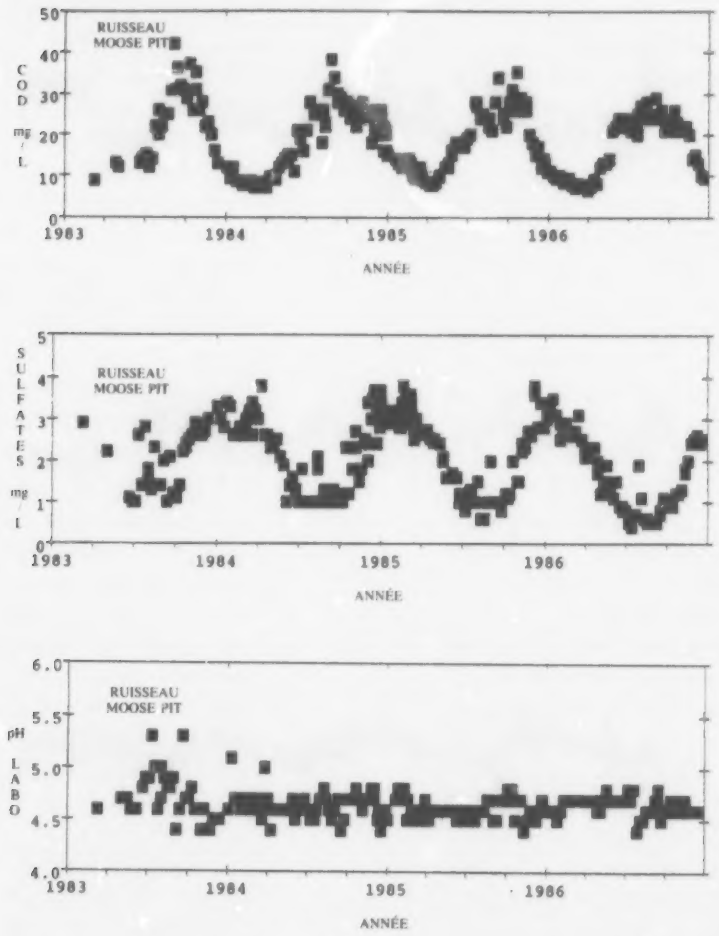
Entre les pH de 4,0 à 5,0, l'aluminium en solution est un tampon efficace contre les variations de pH; son pouvoir est 15 fois supérieur à celui du carbone organique dissous (Johannssen, 1980). Le pouvoir tampon de l'aluminium dans les eaux lacustres est de 0,111 meq.mg^{-1} d'aluminium total comparativement 0,0075 meq.mg^{-1} pour le carbone organique dissous (Johannssen, 1980; Gorham, 1984). Néanmoins, les acides humiques et fulviques demeurent les principaux agents tampons dans l'eau de la plupart des tourbières étant donné qu'il y a beaucoup plus de carbone organique présent que d'aluminium (de 20 à 200 fois plus). Lorsque le pH est bas, l'effet tampon de l'aluminium est annulé par l'effet acidifiant de l'hydrolyse de ce métal (V. 6.3).

Dans les bogs et les fens, 80 à 90 % de l'aluminium est lié à des matières humiques en dissolution (Helmer, 1987). Le reste, 10 à 20 %, existe sous forme d'ions inorganiques tels que Al^{3+}, $Al(OH)_x^{+(3-x)}$, $AlF_x^{+(3-x)}$ ou $Al(SO_4)_x^{+(3-2x)}$. À Marcell (tableau 2), la concentration des diverses espèces organiques de l'aluminium est fortement corrélée au carbone organique total présent dans les émissaires. Le rapport moyen de aluminium au carbone organique total était de 0,28 µmol d'Al org. .mg^{-1} de COT. Comme le pouvoir complexant des matières organiques était de 1,5 à 2,75 µmol d'Al org. .mg^{-1} de COT à pH 4,4, ces eaux étaient fortement sous-saturées en aluminium. De pH 3,0 à pH 5,0, la quantité d'aluminium lie aux matières organiques augmente, mais elle diminue au delà de cette valeur car l'aluminium est alors fixé par l'ion hydroxyde (Helmer, 1987).

Dans les bogs, les retombées de poussières atmosphériques constituent probablement la principale source de fer (Shotyk, 1988). Dans les tourbières eutrophes, le fer se rencontre couramment sous forme de pyrite qui, croit-on, se forme par réduction de composés organiques "oxysoufrés" pendant la respiration catabolique avec production de HS^- ou de sulfates organiques (Altschuler et coll., 1983). Le fer existe aussi sous forme d'un phosphate, la vivianite ($Fe_3PO_4.8H_2O$) dans les tourbières eutrophes. La siderite ($FeCO_3$) est commune dans les fens presque neutres qui sont riches en CO_2 (Shotyk, 1986).

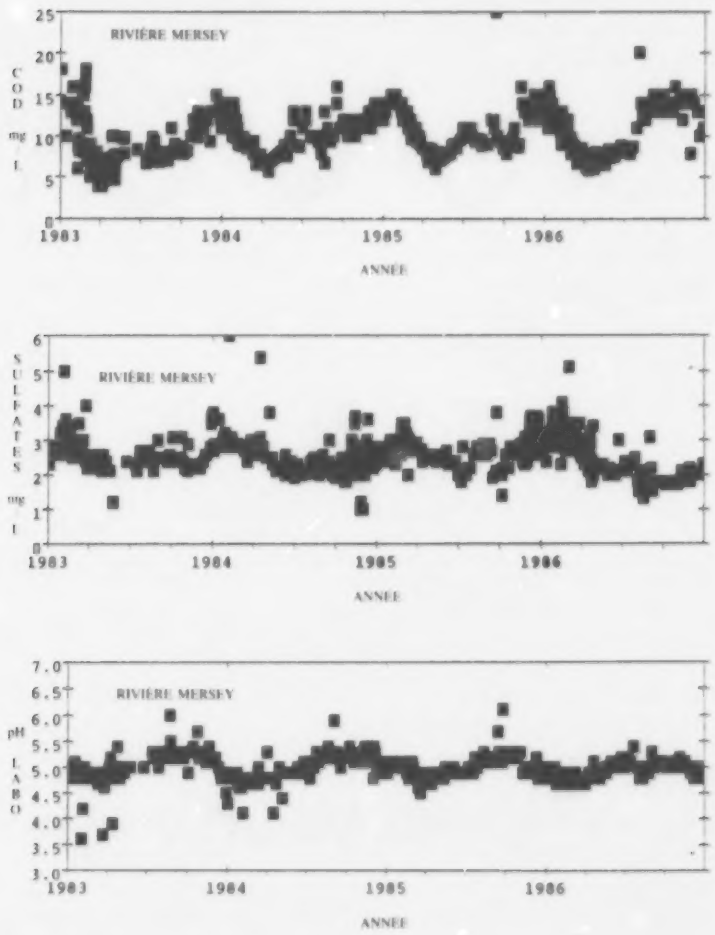
Le sodium est élimine rapidement de la plupart des bogs et des fens. Toutefois, dans la tourbiere de la RLE, le sodium est l'ion le plus constant (Bayley, 1989, communication personnelle). Cela peut etre dû aux très faibles concentrations présentes dans cette localité à cause de l'éloignement de la mer. Lorsqu'une tourbière est située près d'une de ces sources, les embruns marins font doubler ou tripler sa teneur en sodium (Shotyk, 1986). Le long de la côte est de la Nouvelle-Écosse, les concentrations de sodium trouvées dans l'eau de porosité des tourbes sont plus de trois fois plus élevées que celles qui sont signalées dans le sud de l'Ontario (Shotyk, 1986). Le potassium est un autre métal très mobile, donc facilement lixiviable facilement des matières humiques en décomposition. Ses concentrations

Figure 5. Variabilité saisonnière de la teneur en carbone organique dissous, en sulfates et du pH dans le ruisseau Moose Pit en Nouvelle-Écosse.



D'après Howell (1988)

Figure 6. Variabilité saisonnière de la teneur en carbone organique dissous, en sulfates et du pH dans la rivière Mersey en Nouvelle-Écosse



D'après Howell (1988)

maximales se rencontrent dans les couches de surface de la tourbe où il est concentré dans les végétaux qui forment la tourbe.

La moitié des apports de calcium par les précipitations va la croissance des plantes (Damman, 1978). Au-dessus de la surface de saturation, le mécanisme de la rétention du calcium tend à être l'adsorption; les concentrations y sont plus élevées que dans la zone anaérobie (Damman, 1978). Par contre, la teneur en magnésium de la tourbe augmente graduellement en fonction de la profondeur. Les pertes maximales de magnésium surviennent généralement dans la zone aerobie, sous la surface de saturation (Damman, 1978).

Dans l'ensemble, l'abondance relative de l'aluminium, du fer, du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium varie dans l'ordre suivant dans les tourbières maritimes ombrotrophes : Al > Fe > Mg > Ca > K > Na (Damman, 1978; Pakarinen, 1981; Pakarinen et Gorham, 1983). Dans l'eau des bogs Blancher et McNichol (1987) ont observé un ordre tout à fait différent : Ca > Mg > Na > Al > Fe > K. Ces résultats semblent indiquer que l'aluminium, le fer et le potassium sont relativement peu mobiles en comparaison du calcium, du magnésium et du sodium.

La courbe de la concentration des métaux dans la tourbe a normalement l'allure d'un C, un maximum correspondant à la surface et à la base et un minimum au centre (Shotyk, 1986a). Les concentrations maximales d'aluminium et de fer se rencontrent dans la zone de fluctuation de la surface de saturation (Shotyk, 1986). La solubilité du fer varie en fonction du potentiel d'oxydoréduction du milieu à cause de son effet sur la réduction des sulfates; en outre, elle augmente à mesure que le pH diminue. Le potentiel d'oxydoréduction diminue de façon significative entre la tourbe de surface et la tourbe anaérobie, qui sont situées de part et d'autre de la surface de saturation. Le fer précipite en conditions réductrices, mais se solubilise en conditions d'oxydation (Shotyk, 1986 a). Le fer est donc immobile au-dessus de la surface de saturation et s'accumule à mesure que la tourbe se dégrade. Sous la surface de saturation, le fer existe à l'état ferreux; il est donc mobile et tend à disparaître. La répartition de l'aluminium à l'intérieur de la tourbe est analogue à celle du fer. Sous la surface de saturation, l'aluminium est plus mobile, car il réagit avec H_2S donnant du sulfure d'aluminium (Al_2S_2) qui s'oxyde en sulfate d'aluminium [$Al_2(SO_4)_3$] et qui précipite dans la tourbe aérée (Damman, 1978).

11. VARIATIONS DANS LA RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DES ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES EN AMÉRIQUE DU NORD

Urban et coll. (1987) ont étudié la chimie de l'eau et de la tourbe de 11 bogs de la région comprise entre le Minnesota et le Manitoba à l'ouest et la Nouvelle-Écosse et Terre-Neuve à l'est, de façon à déterminer l'évolution géographique du bilan de l'acidité dans l'axe est-ouest. En général, les données montrent que l'acidité minérale augmente légèrement en allant vers l'est. Les bogs des provinces maritimes se sont révélées les plus vulnérables à l'acidification due au dépôt acide. Le phénomène a été attribué : (1) à la production interne plus forte d'acides; (2) au temps de séjour plus bref de l'eau dans les bogs oligotrophes maritimes (en raison des précipitations plus abondantes) et à la diminution correspondante de la réduction des sulfates. Aucune évolution significative de la production des acides organiques n'était évidente le long de l'axe est-ouest. En outre, on a observé que l'absorption des cations par les plantes entraîne dans les bogs maritimes une plus grande production

interne d'acides. Ce phénomène peut s'expliquer par des températures moyennes annuelles plus élevées, par un apport cationique plus important dû aux embruns marins et aux précipitations moyennes annuelles plus élevées, et par le débit hydrologique accru qui en découle (Urban et coll., 1987). Ces facteurs accélèrent la croissance des plantes (davantage de cations sont donc absorbés) ainsi que leur décomposition, de même que l'accumulation de la tourbe et l'adsorption correspondante de cations.

12. CYCLES SAISONNIERS DES ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES DANS LES EAUX RÉCEPTRICES

Kerekes et coll. (1986) ainsi que Howell (1988) ont observé des cycles saisonniers prononcés de l'acidité minérale (exprimée en sulfates) et de l'acidité organique (exprimée en carbone organique dissous). Ils avaient étudié plusieurs bassins hydrographiques du parc national Kejimkujik en Nouvelle-Écosse. La teneur en carbone organique dissous était faible pendant l'hiver et au début du printemps, périodes où la dégradation biologique de la matière organique est minime; par contre, vers le milieu de l'été, lorsque la dégradation est à son maximum, cette teneur culmine aussi. Le cycle du carbone organique dissous était peu et inversement corrélé au cycle hydrologique. Howell (1988) a émis l'hypothèse qu'il faut au moins un certain débit pour entraîner, par effet de chasse, les composés organiques depuis le bassin jusque dans les eaux réceptrices.

Dans quelques cours d'eau (p. ex., ruisseau Moose Pit, fig. 5), le cycle des sulfates était semblable, mais opposé à celui du carbone organique dissous; les concentrations maximales survenaient l'hiver et au début du printemps et le minimum vers le milieu de l'été, dans ce dernier cas même si les teneurs des précipitations en sulfates étaient maximales. Le phénomène s'explique probablement par la réduction rapide des sulfates pendant l'été (Gorham, 1988, communication personnelle). Le cycle du carbone organique dissous a pour effet d'atténuer les variations de pH causées par les apports d'acides minéraux dans les réseaux de drainage de sorte que le pH demeure assez constant d'une saison à l'autre. Dans d'autres cours d'eau, l'effet de stockage (dû à l'augmentation du temps de séjour de l'eau) décale le cycle du carbone organique dissous. Le maximum du cycle annuel du pH coincide avec celui des sulfates (p. ex., rivière Mersey, fig. 6).

13. CONCLUSIONS

Le bilan de l'acidité des tourbières se caractérise principalement par : la production et l'exportation de grandes quantités d'acides organiques ainsi qu'une rétention nette élevée de cations et d'anions. La production et l'exportation des acides organiques dépassent de beaucoup l'exportation des acides minéraux consécutive au dépôt acide. La production d'acides organiques et l'apport de cations alcalins déterminent le bilan de l'acidité des tourbières, à condition que l'absorption des anions acides excède le dépôt acide. Les acides organiques tiennent un rôle important dans le bilan de l'acidité des eaux réceptrices, car ils tamponnent ces dernières contre les variations de pH dues aux apports d'acides minéraux et qu'ils chélatent aussi des métaux comme l'aluminium. Les acides organiques ont un effet prononcé sur l'acidité des eaux réceptrices. Des études récentes montrent que le dépôt acide n'influe pas sur la production d'acides organiques, sauf peut-être dans des régions où il est extrêmement élevé.

Les études de terrain, tant du bilan de l'acidité que du bilan des cations et

des anions montrent que les tourbières peuvent stocker beaucoup d'azote et de soufre. Aux apports atmosphériques reçus sur la plus grande partie de l'est de l'Amérique du Nord, la majeure partie du dépôt d'acide nitrique et d'acide sulfurique est neutralisé grâce à l'absorption rapide de l'azote par les plantes et grâce à la réduction microbienne, tout aussi rapide, du fer dans les couches supérieures de la tourbe. À long terme, toutefois, l'effet d'emmagasinage peut aussi retarder le rétablissement des eaux des terres humides, à la suite d'une réduction du dépôt d'acide. Toutefois, le stockage du soufre est temporaire et, dans bien des tourbières, il peut être commandé par les conditions hydrologiques qui régissent les réactions d'oxydoréduction. Il devient donc difficile de déterminer quels apports de sulfates altéreront les milieux humides.

La saturation en bases détermine aussi la réaction des tourbières au dépôt d'acides minéraux. Dans les tourbières riches en bases, l'apport de ces acides accélère l'élimination et l'exportation des cations alcalins des plantes et des couches de surface de la tourbe. À long terme, les réserves de cations alcalins peuvent être épuisées de sorte que le système devient saturé en ions hydrogène et que l'acidité minérale est évacuée. Cette évolution serait probablement plus rapide dans les régions où le dépôt d'acides minéraux est très élevé ou dans les tourbières pauvres en bases. Voilà pourquoi les modèles régionaux de la réaction des tourbières au dépôt acide doivent tenir compte non seulement du dépôt, mais, encore, du degré de saturation du milieu humide en bases.

Il semble que bien des tourbières neutralisent à court terme le dépôt d'acides minéraux. Toutefois, la perte continue de cations alcalins (qui sont soit entraînés hors du milieu humide, soit réadsorbés dans les couches plus profondes de la tourbe) et le stockage des anions acides entraîneront à long terme une augmentation graduelle de l'acidité minérale, de sorte que la tourbière deviendra franchement exportatrice de l'acidité minérale.

14. RECOMMANDATIONS

1. Il n'existe pas encore de modèle chimique général de la réaction des tourbières au dépôt acide; on en a un besoin urgent pour compléter l'évaluation de la vulnérabilité des écosystèmes terrestres et aquatiques à l'acidification. Comme l'azote est un élément nutritif majeure essentiel à la croissance des plantes, les tentatives de modélisation devraient principalement porter sur les effets des apports de soufre et leur relation avec le cycle de l'hydrogène. Dans les tourbières, le cycle du soufre est lié intiment au cycle hydrologique. Il est donc nécessaire d'avoir d'abord un bon modèle hydrologique avant de pouvoir procéder à la modélisation géochimique du soufre.

2. La modélisation devra tenir compte de trois préoccupations fondamentales quant aux effets des du dépôt acide sur les tourbières :

   (1) l'évolution floristique des tourbières, (2) les changements à long terme (aux deux ans au moins) des débits sortants d'acides et (3) la variation à long terme des débits sortants d'ions métalliques.

3. Il existe, en partie à cause de la pénurie d'expériences de laboratoire, des lacunes dans la connaissance de beaucoup de réactions chimiques importantes ayant lieu dans les tourbières. L'étude détaillée de réactions chimiques - entre autres, les processus de réduction et

d'oxydation du soufre et leur cinétique, la complexation des ions métalliques par les matières humiques ainsi que les processus d'échange ionique dans la tourbe et la racine des plantes - améliorerait grandement les modèles du bilan de l'acidité des tourbières. La réalisation d'études en laboratoire dans des conditions contrôlées permet d'isoler les paramètres visés des perturbations externes et facilite grandement la compréhension des mécanismes de base des réactions ainsi que l'établissement des vitesses de réaction dans différentes conditions.

4. La réaction des tourbières aux apports d'acides minéraux varie considérablement à cause de la grande diversité des conditions locales. Pour chiffrer cette réaction, il sera nécessaire de procéder sur le terrain à d'autres études détaillées du bilan de l'acidité de tourbières ayant une flore diversifiée et une gamme d'apports d'éléments nutritifs. Il est utile de procéder à des expériences au cours desquelles les apports dus au dépôt acide sont réglés (p. ex., celles réalisées à la tourbière des lacs expérimentaux près de Kenora en Ontario); en outre, il devrait y en avoir davantage, car elles permettent d'analyser les effets des conditions dans lesquelles a lieu le dépôt acide.

5. Voici certains éléments nécessaires d'un modèle de la réaction des tourbières à l'acidification qui auraient besoin d'être clarifiées :
(1) Relation numérique entre les processus d'oxydation et de réduction du soufre et le cycle hydrologique qui les régit.
(2) Degré de saturation en bases de la tourbière et vitesse d'épuisement des cations alcalins en fonction des apports d'acides minéraux.
(3) Vitesse d'adsorption des anions dans les tourbières et capacite maximale de stockage anionique.
(4) Contribution de l'acide carbonique, formé par la décomposition de la matière organique, à l'acidité totale de l'eau des tourbières.

BIBLIOGRAPHIE

1. Altschuler, Z.S., Schnepfe, M.M., Silber, C.C. et Simon, F.O. (1983); "Sulphur dynamics in everglades peat and origin of pyrite in coal", Science, v. 221, p. 221-227.

2. Anderson, J. (1986); "Effects of acid precipitation on wetlands", Direction générale des terres, Recherches sur les précipitations acides, Environnement Canada. Document de travail n° 50, 38 p.

3. Assessment of the state of knowledge on the long-range transport of air pollutants and acid deposition. (1986); partie 1, rapport de direction, Comité fédéral et provincial de coordination de la recherche et de la surveillance (CORS).

4. Bayley, S.E., 1989. Institut sur les eaux douces, Pêches et océans Canada, Université du Manitoba, Win., Man. Communication personnelle

5. Bayley, S.E., Behr, R.S. et Kelly, C.A. (1986); "Retention and release of S from a freshwater wetland". Water Air and Soil Pollution v. 31, p. 101-114.

6. Bayley, S.E., Vitt, D.H., Newbury, R.W., Beaty, K.G., Behr, R. et Miller, C. (1987); "Experimental acidification of a Sphagnum dominated peatland : first year

results". Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques, v. 44, p. 194-205.

7. Bayley, S.E. et Schindler, D.W. (1987); "Sources of alkalinity in precambrian shield watersheds under natural conditions and after fire of acidification". In Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. T.C. Hutchinson et K.M. Meema (éditeurs), Springer-Verlag, p. 531-548.

8. Bayley, S., Parker, B., Vitt, D. et Rosenburg, D. (1988); "Experimental acidification of a freshwater wetland". Fonds pour la toxicologie faunique, rapport final, 101 p.

9. Bayley, S.E., Parker, B. , Vitt, D. et Rosenburg, D. (1988); "Experimental acidification of a freshwater wetland." Rapport final au Fonds pour la toxicologie faunique, Environnement Canada 102 p.

10. Blancher, P. et McNicol, D. (1987); "Peatland water chemistry in central Ontario in relation to acid deposition". Water, Air and Soil Pollution, v. 35, p. 217-232.

11. Behr, R.S. (1985); "Sulphur dynamics in an experimentally acidified mire in Northwestern Ontario". Mémoire de M.Sc., Université du Manitoba, 105 pages.

12. Bourbonnière, R.A. (1986); "Characterization of dissolved organic matter in Kejimkujik waters." In Compte rendu des ateliers du TADPA dans le cadre du programme Kejimkujik Calibrated Catchments, J. Kerekes (éditeur), Environnement Canada, p. 55-60.

13. Bourbonnière, R.A. (1987); "Distribution patterns of dissolved organic matter fractions in natural waters from eastern Canada". Institut national de recherche sur les eaux n° 87-143, Burlington (Ontario).

14. Bourbonnière, R.A. et Richmond, M. (1986); "Fractionation of dissolved organic matter". Compte rendu des ateliers du TADPA dans le cadre du programme Kejimkujik Calibrated Catchments, Kejimkujik N.-É., J. Kerekes (éditeur), Environnement Canada, 5 pages.

15. Brady, N.C. (1979); The nature and Properties of Soils. 8e édition, MacMillan, New York, 462 p.

16. Brakke, F.H. (1981); "Hydrochemistry of high altitude catchments in S. Norway. Dynamics in waterflow and release - fixation of sulphate, nitrate and hydronium." Medd. Nor. Inst. Skogforsoksves. v. 36, n° 10, 21 pages.

17. Brown, K.A. (1980); "Distribution of sulphur compounds in a peat bog in relation to stream water chemistry." Rapport des Central Electricity Research Laboratories de Grande-Bretagne. RD/L/N 150/80. Central Electricity Generating Board, Surrey (Angleterre), 18 pages.

18. Brakke, D.F., Landers, D.H. and Eilers, J.M., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in northeastern United States". Environmental Science and Technology, v. 22, p. 155-163.

19. Brown, K.A. (1985); "Sulphur distribution and metabolism in waterlogged peat". Soil Biology and Biochemistry, v. 17, p. 411-420.

20. Brown, K.A. (1986); "Formation of organic sulphur in anaerobic peat". Soil Biology and Biochemistry., v. 18, p. 131-140.

21. Brown, K.A. (1987); "Chemical Effects of pH 3 sulphuric acid on a soil profile". Water Air and Soil Pollution, v. 32, p. 201-218.

22. Brown, K.A. et MacQueen, J.F. (1985); "Sulphate uptake from surface water by peat". Soil Biology and Biochemistry, v. 17, p. 411-420.

23. Brown, A. (1988); dépt. de biologie, Université d'Ottawa.

24. Calles, V.M. (1983); "Dissolved inorganic substances." Hydrobiologia, v. 101, p. 13.

25. Canada-U.S., 1983; Memorandum of Intent On Transboundary Air Pollution. Working Group I on Impact Assessment, rapport final et appendices, Burlington (Ontario).

26. Canadian Wetland Classification System National Wetland Working Group, Comité canadien de la classification écologique du territoire. Édition provisoire (1987). Ecological Land Classification Series No. 21 Environment Canada.

27. Casagrande, D.J., Idowu, G., Friedman, A., Rickert, P., Siefert, K. et Schlenz, D. (1979); "H_2S incorporation in coal precursors : Origins of organic sulphur in coal". Nature, v. 282, p. 599.

28. Christman, R.F. et Gjessing, E.T. (1983); Aquatic and Terrestrial Humic Materials, Ann Arbour, Mich., 240 p.

29. Clark, G.L. et Hawley, G.G. (1966); Encyclopedia of Chemistry, deuxième édition, Reinhold, New York, 450 pages.

30. Clymo, R.S., 1987, "Interactions of Sphagnum with water and air". In: The Effects of Air Pollutants on Forests, Wetlands and Agriculture, T.C. Hutchinson et K.M. Meema (éd.), Springer-Verlag, New York.

31. Cylmo, R.K. et Hayward, P.M., 1982, "The ecology of Sphagnum". In Bryophyte Ecology, A.J.E. Smith (éd.), Chapman and Hall, Londres, p. 229-289.

32. Cowell, D.W. (1980); Project Proposal for Initial Wetlands LRTAP Research. Direction générale des terres, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

33. Damman, A.W.H. (1978); "Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs". Oiker, v. 30, p. 480-495.

34. Eilers, J.M., Brakke D.F. et Landers, D.H., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in the upper Midwest, United States". Environmental Science and Technology, v. 22, p. 164-171.

35. Eilers, J.M., Landers, D.H. et Brakke, D.F., 1988, "Chemical and physical characteristics of lakes in the southeastern United States". Environmental Science and Technology, v. 22, p. 172-177.

36. Engstrom, D.R., 1987, "Influence of vegetation and hydrology on the humus budgets of Labrador lakes". Journal canadien des sciences italieutique et aquatiques, v. 44, p. 1306-1314.

37. Fergusson, J.E. (1982); "Inorganic chemistry and the earth", Pergamon Press, Oxford, p. 53.

38. Ferguson, P., Lee, J.A. et Bell, J.N.B. (1978); "Effects of sulphur pollutants on the growth of Sphagnum species". Environmental Pollution, v. 16, p. 151-162.

39. Glooschenko, V. et Stevens, W. (1986); "Sources of acidity in wetlands near Sudbury, Ontario". Science of the Total Environment, v. 54, p. 53-59.

40. Gorham, E. (1953); "Chemical studies on the soils and vegetation of waterlogged habitats in the English lake district", Journal of Ecology, v. 41, p. 345-360.

41. Gorham, E. (1984); "The ecology and biochemistry of Sphagnum bogs in central and eastern North America". Atlantic and White Cedar Wetlands Symposium, Woods Hole, Mass., p. 3-15.

42. Gorham, E. et Detenbeck, N.E. (1986); "Sulphate in bog waters : A comparison of ion chromatography with Mackereth's cation-exchange technique and a revision of earlier views on the cause of bog acidity". Journal of Ecology, v. 74, p. 899-903.

43. Gorham, E., Bayley, S.E. et Schindler, D.W. (1984); Ecological effects of acid deposition upon peatlands : A neglected field of acid rain research." Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques, v. 41, p. 1256-1268.

44. Gorham, E., Eisenreich, S.J., Ford, J. et Santelmann, M.V. (1985); "The chemistry of bog waters". Dans: Chemical Processus in Lakes, W. Stumm (éd), Wiley, N.Y., p. 339-363.

45. Gorham, E., Underwood, J.K., Martin, F.B. et Ogden, J.G. (1986); "Natural and anthropogenic causes of acidification in Nova Scotia". Nature, v. 234, p.p. 451-453.

46. Gorham, E., Janssens, J.A., Wheeler, G.A. et Glaser, P.H. (1987); "The natural and anthropogenic acidification of peatlands". In: Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems, T.C. Hutchinson et K.M. Meema (éd.), Springer-Verlaag, Berlin, p. 493-511.

47. Gorham, E. (1988); département d'écologie et de biologie comportementale, Université du Minnesota, communication personnelle.

48. Helmer, E.H. (1987); "Aluminum speciation in bog waters and aluminum-organic matter conditional stability constants". Mémoire de M. Sc., Universite du Minnesota, 197 p.

49. Hemond, H.F. (1980); "Biochemistry of Thoreau's Bog, Concord Massachusetts". Ecology Monographs, v. 50, n° 4, p. 507-526.

50. Kilham, P. (1982); "Biochemistry of bog ecosystems and chemical ecology of Sphagnum", Michigan Botanist, v. 21, p. 159-168.

51. Howell, G. (1988); "Major ion dynamics of surface waters of varying hydrologic order". Direction de la qualité des eaux, région de l'Atlantique, Moncton (N.-B.); Eaux intérieures/Terres, Environnement Canada, rapport final.

52. Johannessen, M. (1980); "Aluminum : A buffer in acidic waters". In:

Ecological Impact of Acid Precipitation, D. Drablos et A. Tollan (éd.), projet SNSF, Oslo, Norvège, p. 222-223.

53. Kerekes, J. Beauchamp, S., Jordan, R. et Pollock, T. (1986); "Sources of sulphate and acidity in wetlands and lakes in Nova Scotia". Water, Air and Soil Pollution, v. 31, p. 207-214.

54. Kerekes, J., Beauchamp, S., Tordon, R.,Tremblay, C. et Pollock, T. (1986); "Organic versus anthropogenic acidity in tributaries of the Kejimkujik watersheds in western Nova Scotia". Water, Air and Soil Pollution, v. 31, p. 165-173.

55. Kramer, J.R. et Davies S.S., 1988, "Estimation of non-carbonato protolytes for selected lakes in the eastern lake survey". Environmental Science and Technology, v.22, p. 182-185.

56. Krug, E.C. et Frink, C.R. (1983); Acid rain on acid soil : A new perspective". Science. v. 24, p. 520.

57. LaZerte, B.D., 1989, ministère de l'Environnement de l'Ontario, Dorset, Ontario, communication personnelle.

58. LaZerte, B.D. et Dillon, P.J. (1985); Chemical Transformations V. "Chemical transformations of stream and soil water flowing through Sphagnum conifer swamps of central Ontario". Symposium international sur les précipitations acides, Muskoka (Ontario), p. 207.

59. Lee, J.A., Press, M.C., Woodin, S. et Ferguson, P. (1987); "Responses to acidic deposition in ombrotrophic mires in the U.K." In: Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. T.C. Hutchinson et K.M. Meema (éd.), Springer-Verlag, p. 549-560.

60. Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S. et Johnson, N.M. (1977); Biochemistry of a Forested Ecosystem, Springer-Verlag, New York, 146 p.

61. Li, L.K. (1985), Acid precipitation sensitivity of Quebec. Série sur la classification écologique du territoire, n° 20, partie B, p. 79-87, Direction générale des terres, Environnement Canada, Ottawa (Ontario).

62. McKnight, D. Thurman, E.M., Wershaw, R.L. et Hemond, H. (1985); "Biochemistry of aquatic humic substances in Thoreau's bog, Concord, Mass.", Ecology, v. 66, p. 1339-1352.

63. National Research Council of Canada "Acidification in the Canadian aquatic environment", NRCC No. 18475, 369 p.

64. Oliver, B.G., Thurmann, E.M. et Malcolm, R.L. (1983); "The contribution of humic substances to the acidity of coloured natural waters". Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 47, p. 2031-2035.

65. Pakarinen, P. (1981); "Anaerobic peat as a nutrient sink in raised bogs". Suo, v. 32, p. 15-29.

66. Pakarinen, P. et Gorham, E. (1983); "Mineral element composition of Sphagnum fuscum peats collected from Minnesota, Manitoba and Ontario. Compte rendu du symposium international sur l'utilisation de la tourbe, Bemidji (Minn.), p. 417-429.

67. Percy, K. (1983); "Heavy metal and sulphur concentrations in Sphagnum magellanicum in the maritime provinces, Canada". Water, Air and Soil Pollution, v. 19, p. 341-349.

68. Ragalla, J.A., Brezonik, P.L. et Glass, G.E. (1986); "Empirical models for lake acidification in the upper Great Lakes region". Water, Air and Soil Pollution, v. 31, p. 95-100.

69. Rippon, J.E., Sheffington, R.A., Wood, M.J., Brown K.A. et Brown, D.J.A. (1980); "Hydrogen, sulphur and nitrogen budgets in soils and catchments". Ecological Impact of Acid Precipitation, D. Drablos et A. Tollen (éd.), projet SNSF, Oslo, Norvège, p. 276-277.

70. Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Schindler, D.W. et Turner, M.A. (1988); "Comparison of the acidification efficiency of nitric and sulphuric acids by two whole-lake addition experiments". Soumis à Limnology and Oceanography.

71. Shotyk, W. (1986); "An overview of the inorganic chemistry of peats". Advances in Peatlands Engineering. Conseil national de recherches du Canada, Ottawa, p. 54-63.

72. Shotyk, W. (1986 a); "An overview of the geochemistry of peatland waters". Advances in Peatland Engineering, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa, p. 159-171.

73. Shotyk, W. (1988), "Review of the inorganic chemistry of peats and peatland waters", Earth Sciences Review, v. 25, p. 95-176.

74. Sjors, H. (1950); "On the relation between vegetation and electrolytes in north Swedish mire waters", Oikos, v. 2, p. 241-258.

75. Stevenson, F.J. (1982); "Humus chemistry, genesis, composition, reactions", Wiley, New York, 443 p.

76. Stumm, W., Morgan, J.J. et Schnoor, J.L. (1983); "Sauer regen, eine folge der storung hydrochemischer kreislaufe". Naturwissenschaften., v. 70, p. 216-223.

77. Tallis, J.H., 1964, "Studies on southern Pennine peats III. The behaviour of Sphagnum". Journal of Ecology, v. 52, p. 345-352.

78. Tallis, 1973, "Studies on southern Pennine peats. V. Direct observation of peat erosion and peat hydrology at Feathermore moss, Derbyshire". Journal of Ecology, v. 63, p. 1-22.

79. Tate, C.M. et Meyer, J.L., 1983 "The influence of hydrologic conditions and successional state on dissolved organic carbon export from forested watersheds." Ecology, v. 64, p. 25-32.

80. Underwood, J.K., Ogden III, J.G., Kerekes, J.J. et Vaughan H.H. (1987); "Acidification of Nova Scotia lakes." Water, Air and Soil Pollution, v. 32, p. 77-88.

81. Urban, N.R. et Bayley, S.E. (1986); "The acid-base balance of peatlands : a short term perspective". Water, Air and Soil Pollution, v. 30, p. 791-800.

82. Urban, N.R., Eisenrich, S.J. et Gorham, E. (1987); "Proton cycling in bogs : geographic variation in northeastern North America". In: Effects of Air Pollutants on Forests Wetlands and Agriculture.

T.C. Hutchinson et K.M. Meema (éd.), Springer-Verlag, N.Y.

83. Urban, N.R., Bayley, S.E. et Eisenreich, S.J. (1989a); "Export of dissolved organic carbon and acidity from peatlands". Accepté pour publication dans Water Resources Research.

84. Urban, N.R., Eisenreich, S.J. et Grigal, D.F., (1989b), "Sulphur cycling in a forested Sphagnum bog in northern Minnesota." Biogeochemistry, v. 7, p. 81-109.

85. Vitt, D.H. et Bayley, S.E. (1984); "The vegetation and water chemistry of four oligotrophic basin mires in northwestern Ontario", Journal canadien de botanique, v. 62, p. 1485-1500.

86. Weider, R.K. (1985); "Peat and water chemistry at Big Run Bog : A peatland in the Appalachian mountains of West Virginia". Biogeochemistry, v. 1, p. 277-302.

87. Weider, R.K. et Lang, G.E. (1982); "Modification of the acid mine drainage in a freshwater wetland". Compte rendu du symposium sur les milieux humides de la région non glaciée des Appalaches, Université de la Virginie-Occidentale, Morgantown, Virginie-Occidentale, p. 43-53.

88. Weider, R.K. et Lang, G.E. (1983); "Net primary production of the dominant bryophytes in a Sphagnum-dominated wetland in West Virginia". The Bryologist, v. 86, p. 278-284.

89. Weider, R.K. et Lang G.E. (1986); "Fe, Al, Mn and S chemistry of Sphagnum peat in four peatlands with different metal and sulphur input". Water, Air and Soil Pollution, v. 29, p. 309-320.

90. Weider, R.K., Lang G.E. et Granus, V.A. (1985); "An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulphur fractions in freshwater wetland peat." Limnology and Oceanography, v. 305, p. 1109-1115.

91. Wood, J.A. (1988); "Chemical characterization of several wetlands in Kejimkujik National Park, Nova Scotia". Symposium sur l'acidification des eaux organiques dans le parc national Kejimkujik (Nouvelle-Écosse), Water, Air and Soil Pollution.

92. Woodin, S., Press, M.C. et Lee, J.A. (1985); "Nitrate reductase activity in Sphagnum Fuscum in relation to wet deposition of nitrate from the atmosphere". New Phytology, v. 99, p. 381.